

**Nayla E. Ferreira Lima**

**PERFIL FENÓLICO E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE  
VINHOS GOETHE - CARACTERIZAÇÃO E EVOLUÇÃO  
DURANTE O ARMAZENAMENTO EM GARRAFA**

Florianópolis – SC

2012



**Nayla E. Ferreira Lima**

**PERFIL FENÓLICO E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE  
DE VINHOS GOETHE - CARACTERIZAÇÃO E EVOLUÇÃO  
DURANTE O ARMAZENAMENTO EM GARRAFA**

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos  
da Universidade Federal de Santa Catarina,  
como requisito final à obtenção do título de  
Mestre em Ciências dos Alimentos.

**Orientadora: Profa. Dra. Marilde T. Bordignon Luiz**

Florianópolis – SC

2012

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária da  
Universidade Federal de Santa Catarina

L732p Lima, Nayla Elaine Ferreira

Perfil fenólico e atividade antioxidante de vinhos  
Goethe [dissertação] : caracterização e evolução durante o  
armazenamento em garrafa / Nayla Elaine Ferreira Lima ;  
orientadora, Marilde T. Bordignon Luiz. - Florianópolis,  
SC, 2012.

136 p.: il., grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-  
Graduação em Ciência dos Alimentos.

Inclui referências

1. Tecnologia de alimentos. 2. Vinho e vinificação -  
Avaliação. 3. Uva - Urussanga (SC). 4. Fenóis. 5.  
Antioxidantes. I. Luiz, Marilde Terezinha Bordignon. II.  
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-  
Graduação em Ciência dos Alimentos. III. Título.

CDU 663

**PERFIL FENÓLICO E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE  
DE VINHOS GOETHE - CARACTERIZAÇÃO E EVOLUÇÃO  
DURANTE O ARMAZENAMENTO EM GARRAFA**

Por

**Nayla E. Ferreira Lima**

Dissertação aprovada como requisito final para a obtenção do título de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Alimentos pela comissão formada por:

Presidente: \_\_\_\_\_  
                  Profª. Dra. Marilde T. Bordignon-Luiz (UFSC)

Membro: \_\_\_\_\_  
                  Prof. Dr. Aparecido Lima da Silva (UFSC)

Membro: \_\_\_\_\_  
                  Profª. Dra. Edna Regina Amante (UFSC)

Membro: \_\_\_\_\_  
                  Profª. Dra. Renata Dias de Mello Castanho Amboni (UFSC)

Coordenadora: \_\_\_\_\_  
                  Profª. Dra. Roseane Fett (UFSC)

Florianópolis, 2012.



## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, que sempre está presente em minha vida, força suprema que recorreremos nos momentos mais difíceis.

À minha família, meus pais Marlene e Nelson e meu irmão Eduardo, pela liberdade em escolher meus caminhos sempre, pelo amor incondicional e incentivo a conquistar meus objetivos.

À minha orientadora, Profa. Dra. Marilde T. Bordinon Luiz, pela confiança depositada e por todo o aprendizado compartilhado.

Aos colegas e amigos que fazem ou já fizeram parte do Laboratório de Bioquímica de Alimentos: Vívian, Priscilla, Lídia, Stefany, Isabela, Vinícius, Eliana, Luana, Trilícia, pelos momentos de descontração e pela ajuda prestada.

Aos meus amigos, especialmente Sinara, Júnior, Mayara e Vívian, pela força e presença em todos os momentos, vocês são irmãos que a vida me deu a oportunidade de escolher.

A todos os colegas, funcionários e professores do PGCAL e do Departamento de Ciências dos Alimentos.

À Associação de Produtores da Uva e do Vinho Goethe (PROGOETHE), pelo incentivo e apoio fundamentais para a realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro concedido durante o desenvolvimento deste trabalho.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho. Muito Obrigada!



*"O vinho alegra o coração do  
homem, e a alegria é a mãe de todas as virtudes."*

Johann Wolfgang Von Goethe



## RESUMO

**FERREIRA-LIMA, Nayla E. Perfil fenólico e atividade antioxidante de vinhos Goethe - Caracterização e evolução durante o armazenamento em garrafa.** 2012. 136p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis-SC

Compostos fenólicos são essenciais para a qualidade de vinhos, responsáveis por importantes características como cor, sabor e adstringência, em vinhos brancos estes compostos são os principais envolvidos nas reações de oxidação e escurecimento que ocorrem durante o armazenamento. O vinho é submetido a mudanças contínuas na sua composição durante o envelhecimento, essas mudanças ocorrem a partir do momento em que é engarrafado e durante o tempo de guarda, sofrendo influência de diferentes fatores como temperatura, luz, posição da garrafa, oxigênio e tempo de armazenamento. Condições favoráveis de luz e temperatura prolongam a estabilidade e o armazenamento dos vinhos. O objetivo deste trabalho foi caracterizar quimicamente vinhos comerciais da variedade Goethe, produzidos em Santa Catarina, safra 2010, e avaliar a evolução desses vinhos durante o armazenamento em garrafa sob duas condições distintas. Os vinhos foram analisados quanto à composição química utilizando espectrofotometria e cromatografia líquida, atividade antioxidante “*in vitro*” (ABTS, FRAP e DPPH) e escurecimento. A evolução dos compostos fenólicos, atividade antioxidante e o escurecimento foram avaliados durante 10 meses de armazenamento sob duas condições distintas: condição M (temperatura ambiente, garrafas na posição vertical expostas à luz) e condição C (temperatura de 15 °C, garrafas na posição horizontal, mantidas ao abrigo da luz). Na caracterização química das amostras foi possível observar que a amostra codificada como G5 apresentou maiores valores de conteúdo fenólico e atividade antioxidante do que as outras amostras analisadas e dentre os compostos fenólicos analisados, somente miricetina e campferol não foram detectados nos vinhos. A atividade antioxidante e o conteúdo fenólico total aumentaram ao longo do

envelhecimento e dentre os compostos quantificados, a quercetina foi o composto que apresentou maior correlação com a atividade antioxidante, antes e após o tempo de guarda. Foi possível observar que a condição de armazenamento teve uma influência direta na composição química dos vinhos bem como no escurecimento. As amostras expostas à luz e temperatura ambiente apresentaram maior degradação de compostos fenólicos individuais e maior escurecimento do que as amostras que permaneceram ao abrigo da luz com temperatura de 15 °C. Através do ACP foi possível separar as amostras de acordo com as duas condições de armazenamento, indicando que fatores como luz, temperatura e posição da garrafa afetam significativamente a composição química de vinhos brancos.

**Palavras Chave:** vinho branco, uva Goethe, composição fenólica, tempo de guarda.

## ABSTRACT

**FERREIRA-LIMA, Nayla E. Phenolic profile and antioxidant activity of Goethe wines – Characterization and evolution during ageing in bottle.** 2012. 95p. Dissertation (Master's in Food Science). Federal University of Santa Catarina. Florianópolis – SC.

Phenolic compounds are essential to wine quality, they are responsible for important characteristics such color, flavor and astringency, in white wines these compounds are the main involved in oxidation reactions and susceptible browning that occurs during storage. Wine go through continuous changes in its composition during ageing, these changes begins at the moment that the wine is bottled and during storage, being influenced by different factors such temperature, light, bottle position, oxygen and time of storage. Favorable conditions of light and temperature prolong the stability and the storage of wines. The objective of this work was to characterize chemically commercials wines of Goethe grape variety produced in Santa Catarina State, vintage 2010 and evaluate the evolution of these wines during storage in bottle under two different conditions. The wines were analyzed in relation to chemical composition, utilizing spectrophotometry and liquid chromatography, antioxidant activity "*in vitro*" by three methods (ABTS, FRAP and DPPH) and browning. The evolution of phenolic compounds, antioxidant activity and browning were evaluated during 10 months of storage under two different conditions: condition M (room temperature, bottles in vertical position in presence of light) and condition C (temperature of 15 °C, bottles in horizontal position, kept in the dark). In the chemical characterization of wines the G5 sample presented the highest values for total phenolic content and antioxidant activity, between the phenolic compounds analyzed, myricetin and kaempferol weren't detected in the wines. The antioxidant activity and total phenolic content increased with ageing, among the quantified compounds, quercetin presented the highest correlation with antioxidant activity, before and after the storage. Direct influence of storage conditions in chemical composition and browning of the wines was observed. The samples kept in room temperature with light exposition

presented higher degradation of individual phenolic compounds and higher level of browning than the samples kept in the dark with controlled temperature. With PCA it was possible to separate the samples according to the two conditions of storage, showing that factors such light, temperature and bottle position affect significantly the chemical composition of white wines.

**Key words:** white wine, Goethe grape, phenolic composition, wine ageing.

## **LISTA DE ABREVIATURAS**

ABTS = ácido 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazol) 6-ácido sulfônico

ACP = análise de componentes principais

ANOVA = análise de variância

ATT = acidez titulável

$A_{420}$  = absorbância em 420 nanômetros

CLAE = cromatografia líquida de alta eficiência

DAD = arranjo de diodos

DO = denominação de origem

DPPH = 2,2-difenil-1-picrilhidrazila

EPAGRI = Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina

ET = éster tartárico

FLV = flavonol

FRAP = Poder antioxidante/redutor do ferro

GAE = ácido gálico equivalente

GRP = produto de reação da uva (grape product reaction)

IG = indicação geográfica

INPI = Instituto Nacional da Propriedade Industrial

meq = miliequivalente

MERCOSUL = Mercado Comum do Sul

mM = milimolar

nd = não detectado

nm = nanômetros

OD = *orto*-difenóis

OIV = Organização Internacional da Vinha e do Vinho

PNP = polifenóis não polimerizados

PP = polifenóis polimerizados

PPO = polifenol oxidase

PROGOETHE = Associação de Produtores da Uva e do Vinho Goethe da Região de Urussanga

PT = polifenóis totais

R = coeficiente de correlação

SEBRAE = Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas

TEAC = atividade antioxidante equivalente ao Trolox

TPTZ = 2,4,6-tri(2-piridil)-s-triazina sulfônico

UV = ultravioleta

UV-VIS = ultravioleta-visível



## LISTA DE FIGURAS

### Capítulo 1

<b>Figura 1.1</b> Origem da variedade de uva Goethe.	<b>31</b>
<b>Figura 1.2</b> Uva Goethe.	<b>31</b>
<b>Figura 1.3</b> Compostos fenólicos flavonóides e não-flavonóides.	<b>50</b>

### Capítulo 2

<b>Figura 2.1</b> Atividade antioxidante pelos métodos DPPH, FRAP e ABTS para as amostras de vinhos Goethe produzidos em Santa Catarina, safra 2010.	<b>85</b>
<b>Figura 2.2</b> Evolução polifenóis totais, <i>o</i> -difenóis e atividade antioxidante (ABTS) para amostra G1(esquerda) e G5 (direita) nas duas condições de armazenamento.	<b>97</b>
<b>Figura 2.3</b> Evolução da absorbância em 420 nm para as amostras G1 (A) e G5 (B) para as diferentes condições de armazenamento.	<b>100</b>
<b>Figura 2.4</b> Evolução compostos fenólicos individuais	<b>104</b>

para as amostras G1 e G5 armazenadas sob duas condições distintas.

**Figura 2.5** Análise de componentes principais (ACP) utilizando os resultados da atividade antioxidante (ABTS e DPPH) e compostos fenólicos totais e individuais para as amostras de vinhos Goethe (G1 e G5), safra 2010 após o tempo de guarda de 10 meses em garrafas sob duas condições distintas de armazenamento.

**115**

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>23</b>
<b>CAPÍTULO 1</b>	<b>27</b>
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	
<b>1 Vitivinicultura no Brasil e em Santa Catarina</b>	<b>28</b>
<b>1.2 Uva Goethe e Região de Urussanga</b>	<b>29</b>
<b>2 Videira, Uva e Clima</b>	<b>33</b>
<b>3 Vinho Branco</b>	<b>35</b>
<b>3.1 Processo de Vinificação</b>	<b>36</b>
<b>3.2 Compostos Químicos do Vinho Branco</b>	<b>41</b>
3.2.1 Açúcares	41
3.2.2 Alcoóis	43
3.2.3 Ácidos Orgânicos	44
3.2.4 Compostos Nitrogenados	46
3.2.5 Compostos Fenólicos	47
3.2.6 Atividade Antioxidante	57
3.2.7 Estabilidade do vinho branco	60

<b>CAPÍTULO 2</b>	<b>67</b>
<b>Perfil fenólico e atividade antioxidante de vinhos Goethe - Caracterização e evolução durante o armazenamento em garrafa</b>	
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>69</b>
<b>2 MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>71</b>
<b>2.1 Material</b>	<b>71</b>
<b>2.2 Métodos</b>	<b>73</b>
2.2.1 Caracterização dos vinhos Goethe	73
Atividade Antioxidante “ <i>in vitro</i> ”	75
Análises Cromatográficas	76
2.2.2 Evolução dos vinhos Goethe durante armazenamento em garrafa sob duas condições distintas	78
Índice de Escurecimento	79
Análise Estatística	79
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>80</b>
<b>3.1 Caracterização dos vinhos Goethe</b>	<b>80</b>
3.1.1 Parâmetros enológicos clássicos	80
3.1.2 Caracterização do conteúdo fenólico	83
3.1.3 Atividade Antioxidante	85
3.1.4 Determinação de compostos individuais por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – (CLAE)	88

<b>3.2 Evolução dos vinhos Goethe durante armazenamento em garrafa sob duas condições distintas</b>	<b>96</b>
3.2.1 Caracterização do conteúdo fenólico e atividade antioxidante	96
3.2.2 Índice de Escurecimento	99
3.2.3 Evolução dos compostos fenólicos individuais durante o tempo de guarda em garrafa	103
<b>CONCLUSÕES FINAIS</b>	<b>117</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>119</b>



## INTRODUÇÃO

O cultivo da videira é uma atividade típica de zonas temperadas que se expandiu para regiões de clima quente com base em cultivares tradicionais das regiões de origem. O avanço tecnológico no manejo do cultivo foi o que viabilizou a produção de uvas em escala comercial nas regiões tropicais (CAMARGO, 2003). As diferentes regiões, com características distintas de clima, solo, variedades de uva, sistemas de produção, vinificação e envelhecimento, possibilitam a produção de vinhos com ampla diversidade de características de sabor e aroma, constituindo uma das qualidades da vitivinicultura brasileira. Elementos meteorológicos como temperatura, umidade e radiação solar exercem grande influência sobre o desenvolvimento, produção e qualidade da uva e por consequência do vinho (GUERRA et al., 2009).

A produção de vinhos no Brasil se desenvolveu a partir do século XIX, quando os imigrantes italianos iniciaram a fabricação da bebida, principalmente nos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Entre as diversas variedades introduzidas no Estado, a uva Goethe se destacou, e com o passar do tempo mostrou uma ótima adaptação à Região de Urussanga apresentando características próprias das demais variedades cultivadas (MARIOT, 2003).

A uva Goethe tornou-se típica da Região de Urussanga no sul do Estado de Santa Catarina, apresentando história, especificidade de produção e tipicidade no vinho produzido, características fundamentais que possibilitaram a conquista em fevereiro de 2012 de uma Indicação Geográfica (IG) para os vinhos produzidos na delimitação de área geográfica “Vales da uva Goethe”, tornando-se a primeira Indicação Geográfica de Santa Catarina. Parcerias estabelecidas entre a

PROGOETHE, EPAGRI, SEBRAE e UFSC permitiram o desenvolvimento de um projeto que reuniu diversos documentos que culminaram na obtenção da IG. Para Santa Catarina, os produtos típicos de origem a partir da incorporação de uma identidade regional e cultural, constituem uma alternativa de grande potencial sócio-econômico para o Estado (PROGOETHE, 2011).

Vinhos brancos contêm diversas classes de polifenóis, flavonóides e não flavonóides. A concentração de compostos fenólicos totais é consideravelmente menor do que em vinhos tintos sendo basicamente composta por derivados hidroxicinâmicos, incluindo ésteres dos ácidos cafeico, *p*-cumárico e ferúlico (MAKRIS et al., 2003).

Compostos fenólicos são essenciais para a qualidade de vinhos, além de responsáveis pelas características de cor, contribuem para o sabor e adstringência através de interações com as proteínas salivares, em vinhos brancos estes compostos estão envolvidos no escurecimento oxidativo. São classicamente divididos em flavonóides e não-flavonóides, e cada grupo é subdividido em várias famílias de acordo com as características estruturais que conferem propriedades específicas. A composição fenólica de vinhos depende da variedade da uva utilizada, das práticas de cultivo e do processo de vinificação (CHEYNIER et al., 2006).

O escurecimento é um grande problema no armazenamento de bebidas, principalmente em vinhos brancos, onde a cor se torna instável, diminuindo o tempo de prateleira desses produtos. Esses vinhos devem ser protegidos do oxigênio molecular durante o processo de vinificação, pois além de evitar o escurecimento essa medida também mantém os



aromas frutados do vinho branco jovem (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a). O escurecimento é devido às reações químicas envolvendo os compostos fenólicos produzindo novos compostos de coloração amarelo-marrom. Um dos mecanismos do escurecimento é a oxidação dos compostos fenólicos e sua subsequente polimerização e como observado em diversos estudos, esse processo pode ser catalisado por íons metálicos como ferro e cobre (CILLIERS; SINGLETON, 1989; OSZMIANSKI; CHEYNIER; MOUTOUNET, 1996; BENÍTEZ; CASTRO; BARROSO, 2002; CLARK; SCOLLARY, 2003; ES-SAFI; CHEYNIER; MOUTOUNET, 2003). Ferreira et al. (1997) observaram que além dos compostos fenólicos, os compostos voláteis também são afetados pelo escurecimento, os ésteres de ácido graxos e de alcoóis superiores podem desaparecer durante o armazenamento.

O objetivo deste trabalho foi caracterizar amostras comerciais de vinhos brancos Goethe, safra 2010, produzidos na Região de Urussanga, no Estado de Santa Catarina, Brasil, e avaliar a evolução desses vinhos durante o armazenamento em garrafa sob duas condições distintas: condição M (temperatura ambiente, garrafas na posição vertical com exposição à luz) e condição C (temperatura de 15 °C, garrafas na posição horizontal, mantidas ao abrigo da luz) ao longo de 10 meses.



## **CAPÍTULO 1**

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## **1 Vitivinicultura no Brasil e em Santa Catarina**

A viticultura no Brasil teve início com a chegada dos colonizadores portugueses no século XVI, porém tornou-se uma atividade comercial apenas no século XX com a iniciativa dos imigrantes italianos estabelecidos, principalmente, na região sul do País (IBRAVIN, 2011). A estratégia de povoação de regiões fronteiriças no Sul, incentivada pelo governo, levou ao favorecimento da vinda desses imigrantes, que chegando ao Brasil recebiam lotes de terra, dando início ao cultivo da uva e produção de vinho (CERDAN, 2009). Dada a diversidade ambiental do País, existem pólos com viticultura característica de regiões temperadas, pólos em áreas subtropicais e pólos de viticultura tropical. A variabilidade tanto de climas quanto de solos no Brasil, proporciona a obtenção de produtos com características diferenciadas, aptas a agradar os diferentes consumidores (GUERRA et al., 2009; PÖTTER, 2009).

O maior acesso ao produto importado pelo consumidor exigiu o fortalecimento da identidade do vinho brasileiro para competir no mercado interno e possibilitar um desenvolvimento e reconhecimento diante o mercado internacional. Portanto, a política de abertura comercial, com ações objetivas, tais como criação do MERCOSUL e a remoção gradual de barreiras tarifárias, representa para o setor vitivinícola um cenário de maior competitividade (TONIETTO, 1993; GONZÁLEZ, 2005).

A produção de uvas e vinhos no Brasil está localizada nas regiões Sul, Sudeste e Nordeste, sendo uma atividade consolidada e com importância sócio-econômica. O Estado de Santa Catarina apresentou um aumento de 2,33 % na área plantada com cultivo da uva no último

ano e ocupa a quarta posição no País, a produção de vinhos em 2010 no Estado foi de 12,68 milhões de litros, o que representa um aumento de 10,84 % em comparação com o ano de 2009 (MELLO, 2011). Existem três regiões vitícolas bem definidas em Santa Catarina, a Região Tradicional (Vale do Rio do Peixe no Meio-Oeste e Região Carbonífera no Sul do Estado), Nova Região (Nova Trento no vale do Rio Tijucas, Rodeio no vale do Rio Itajaí e Chapecó no Oeste) e Região Super-nova ou de Altitude (São Joaquim, Água Doce, Bom Retiro e Campos Novos). A produção de vinhos de qualidade proporciona a valorização do território e impulsiona o desenvolvimento sócio-econômico do Estado (BRDE, 2005).

## **1.2 Uva Goethe e Região de Urussanga**

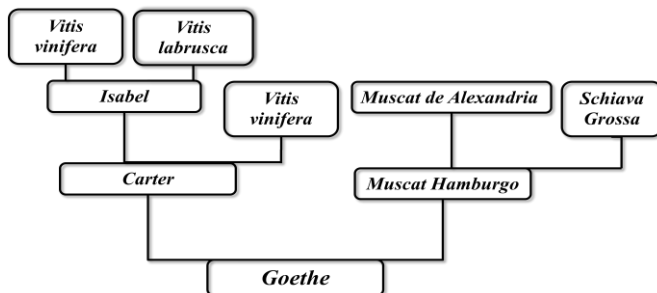
Em algumas regiões do Estado de Santa Catarina, o cultivo de variedades de uvas européias (*Vitis vinifera*), que são mais frágeis e susceptíveis a doenças, mostrou dificuldades. Essas variedades não apresentaram boa adaptação, principalmente, devido ao clima com características distintas. Dessa forma, buscou-se o cultivo de variedades americanas (*Vitis labrusca*) e variedades híbridas (MARIOT, 2003).

A Região de Urussanga, situada ao sul do Estado de Santa Catarina, é formada basicamente pelos municípios de Urussanga, Pedras Grandes, Cocal do Sul, Siderópolis, Treviso, Morro da Fumaça, Nova Veneza e Içara. Essa região caracteriza-se pelo clima subtropical úmido, com verões quentes e sem estação seca, o inverno é frio e úmido com geadas ocasionais. Formada por vales, os principais rios são o Urussanga, Tubarão e o Azambuja. A altitude média é de 49 metros

acima do nível do mar, apresenta terrenos com uma topografia acidentada como paisagem predominante (VELLOSO, 2008).

A Região de Urussanga foi colonizada por imigrantes italianos, que trouxeram como bagagem a forte tradição vitivinícola. Dessa forma, tanto a produção como o consumo do vinho tornou-se um hábito comum no cotidiano dos seus habitantes. Acompanhando a história, tradição e cultura do povo dessa região, existe certa notoriedade em seus vinhos brancos, elaborados com a uva Goethe. Essa variedade de uva possui características singulares e ótima adaptação às condições locais, o que confere um fator diferencial aos vinhos produzidos (VELLOSO, 2008).

A denominação Goethe tem origem no nome de Johann Wolfgang Von Goethe, poeta e romancista alemão e grande apreciador de vinhos. Também conhecida como Roger's 1, essa variedade foi criada por Edward Stanniford Roger nos Estados Unidos a partir do cruzamento das variedades Muscat Hamburgo (*Vitis vinifera*) e Carter, uma variedade híbrida de Isabel (Figura 1.1) (MARIOT, 2003).



**Figura 1.1** Origem da variedade de uva Goethe, adaptado (MARIOT, 2003).

A uva Goethe pode ser caracterizada por apresentar cachos pequenos, bagas com tamanho grande, a coloração inicialmente branca torna-se rosada com a evolução da maturação (Figura 1.2). A casca possui pouca espessura o que reduz o acúmulo de compostos como os polifenóis (SARTOR, 2009).



**Figura 1.2** Uva Goethe (SARTOR, 2009).

A produção de vinhos utiliza o nome geográfico das zonas de produção como um sinal de qualidade para vinhos de maior reputação desde a antiguidade. A vitivinicultura mundial reconhece centenas de Indicações Geográficas (IG), como patrimônio coletivo das regiões e países que as consolidaram. O Brasil começa a se inserir nesse contexto e já possui alguns produtos com Indicação Geográfica registrada, e outros com o processo em andamento. Esse encaminhamento resulta num aumento da qualidade dos produtos, agregando valor e aumentando a competitividade no mercado nacional e internacional (TONIETTO, 2002).

O registro de Indicação Geográfica estabelece uma ligação entre a qualidade e o território, ou seja, a qualidade diferenciada de um determinado produto a qual não pode ser encontrada em produtos equivalentes provenientes de outros locais. Os vinhos foram os primeiros produtos a obter esse tipo de registro, já que possuem grande influência de fatores edafo-climáticos da região na qual é produzido. Além desses fatores, a qualidade do vinho também é influenciada pelo fator humano e suas relações sociais, assim, a Indicação Geográfica além de valorizar as particularidades do produto, neste caso o vinho, valoriza o território no qual é produzido (VELLOSO, 2008).

Em diversos países a Indicação Geográfica é um elemento essencial na distinção, identificação e valorização de produtos. A PROGOETHE (Associação de Produtores da Uva e do Vinho Goethe da Região de Urussanga) surgiu com objetivo de buscar a diferenciação e valorização dos vinhos Goethe, produzidos na Região de Urussanga no Sul do Estado de Santa Catarina como um produto nobre, de valor agregado, que possa promover a geração de renda e o desenvolvimento



regional. “Vales da Uva Goethe” foi o nome escolhido pelos membros dessa associação para a obtenção do registro de Indicação Geográfica (IG) (VELLOSO, 2008).

Devido às características singulares dos vinhos produzidos nesta Região, a uva e o vinho Goethe receberam em fevereiro de 2012 o registro de Indicação Geográfica (IG) tornando-se a primeira IG do Estado de Santa Catarina. O reconhecimento e registro de uma Indicação Geográfica junto ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI) é o primeiro passo para futuramente a obtenção de uma Denominação de Origem (DO). A IG consiste em um selo concedido aos vinhos com origem nos “Vales da Uva Goethe”, que, além de sua qualidade, relaciona características históricas e culturais que os diferenciam dos demais (PROGOETHE, 2011).

Com a qualidade, tipicidade e identidade comprovadas, os vinhos Goethe são reconhecidos como verdadeiros *terroirs* devido a uma estreita relação com as condições específicas de clima-solos. Além disso, a produção dos vinhos Goethe está fortemente ligada à imigração italiana do século XIX, com importância cultural para a Região. Para os produtores da Região, a obtenção da IG possibilita o desenvolvimento sócio-econômico, agregando valor aos produtos e gerando empregos, de forma mais ampla, movimentando a economia local (PROGOETHE, 2011).

## **2 Videira, Uva e Clima**

A videira é uma das espécies frutíferas mais conhecidas desde a antiguidade, pertencendo à família *Vitaceae*, sendo as principais variedades do gênero *Vitis*. Sua difusão no mundo ocorreu em duas

direções principais: Américo-asiática e Euro-asiática, originando respectivamente as variedades tidas como americana (*Vitis labrusca*) e europeia (*Vitis vinifera*) (JACKSON, 2008).

Três grandes grupos de fatores asseguram uma viticultura de qualidade: fatores climáticos, edáficos e geomorfológicos. Fatores climáticos incluem aqueles ligados ao risco de ocorrência de geadas tardias e maior incidência de doenças fúngicas. Dentre os fatores edáficos podem-se listar aqueles relativos à fertilidade ou disponibilidade hídrica (por excesso ou deficiência). Os fatores geomorfológicos estão relacionados à declividade, mecanização e à conservação do solo, ou seja, relativos à exposição, com implicações sobre as características mesoclimáticas (TONIETTO, 2001).

As uvas alcançam a maturação quando vários fatores estão em equilíbrio, e assim possibilitando a produção de vinhos com alta qualidade. Características aromáticas e composição fenólica devem ser consideradas ao avaliar a maturação e são decisivas para colheita das uvas. As características da composição fenólica incluem a concentração de substâncias, como também a estrutura dos compostos e capacidade de extraí-los a partir das uvas durante o processo de vinificação (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a).

O clima pode ser dividido em três níveis, macroclima ou clima regional, que corresponde ao clima médio ocorrente em um grande território por um longo período de tempo, mesoclima ou clima local, que descreve o clima dentro de áreas menores como os vinhedos, nesse nível o clima é influenciado por fatores como: altitude relação ao mar, prevalência de ventos, quantidade de chuvas, entre outros. Microclima, que corresponde às condições climáticas de uma superfície realmente

pequena (na própria videira), sofre influência de parâmetros como relações com as videiras vizinhas, os espaçamentos e distâncias das linhas de plantio, entre outros (SKELTON, 2007).

A baga da uva é formada pela semente, polpa e casca. Estes órgãos possuem diferentes componentes, contribuindo para características distintas do vinho. A casca da uva, que representa aproximadamente 10 % do peso da baga, é responsável pela pigmentação, sabor e aroma. A polpa constitui a maior parte do peso da baga ( $\approx 78$  %), composta de açúcares (glicose e frutose), ácidos orgânicos (tartárico e málico), cátions minerais (principalmente potássio), compostos nitrogenados (proteínas, substâncias amoniacaís e aminoácidos), substâncias pécticas (polímeros de ácido galacturônico), entre outros compostos. A semente representa a menor proporção ( $\approx 4$  % do peso da baga), contribui significativamente com compostos responsáveis pelos atributos de adstringência e amargor. Em variedades de uvas brancas, a concentração de compostos fenólicos é mais baixa tanto na polpa como no mosto quando comparadas com variedades de uvas tintas, havendo predominância de compostos derivados dos ácidos hidroxibenzóico e hidroxicinâmico. Os derivados hidroxicinâmicos compreendem a maior parte dos compostos fenólicos não flavonóides encontrados em vinhos (JACKSON, 2008).

### **3 Vinho Branco**

O vinho é a bebida resultante da fermentação alcoólica realizada pelas leveduras a partir dos açúcares presentes no mosto de uvas. A produção do vinho data desde a antiguidade, com registros no antigo

Egito e Mesopotâmia. Posteriormente a prática do cultivo da uva e produção do vinho foi estabelecida na Europa, principalmente em países como França, Itália e Espanha e difundida para outros continentes pelos imigrantes europeus. As características sensoriais dos vinhos estão diretamente relacionadas com a composição química e com o processo de vinificação (CLARKE; BAKKER, 2004).

Vinhos brancos são mais instáveis do que vinhos tintos, principalmente devido à ausência de alguns compostos como antocianinas. A diversidade e qualidade dos vinhos brancos resultam da variedade de uva, da qualidade e característica do solo, região, clima, e das técnicas de vinificação (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a). De forma geral o vinho branco é caracterizado por um aroma fresco e frutado, cor pálida e um gosto levemente ácido. A evolução do produto na garrafa é muito importante devido às transformações que ocorrem durante o armazenamento (GARDE-CEERDÁN et al., 2008).

### **3.1 Processo de Vinificação**

O vinho branco é obtido a partir da fermentação alcoólica do mosto ou suco da uva, como o contato com os sólidos da uva ocorrem somente durante a maceração, uma concentração menor de compostos fenólicos é dissolvida quando comparado com vinhos tintos. É a ausência de contato com a casca durante a fermentação e não a cor da uva que difere a vinificação para vinhos brancos da vinificação de vinhos tintos, portanto, vinhos brancos podem ser produzidos a partir de uvas tintas, se a prensagem for realizada em condições que previnem a extração de antocianinas e a coloração do mosto. O contato com os

sólidos da uva ocorre na fase pré fermentativa, onde não há presença de álcool (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a; 2006b).

A colheita de uvas brancas para a produção de vinhos de qualidade requer mais cuidado do que a colheita de uvas tintas, pois essas uvas são mais sensíveis a oxidação, devido à menor concentração de compostos. As uvas devem ser colhidas saudáveis, com maturidade enológica (conteúdo de açúcar, acidez, e aroma) o mais uniforme possível. Além disso, a temperatura ambiente deve ser menor do que 20 °C e em climas mais quentes a colheita deve ser realizada à noite ou nas primeiras horas da manhã, porém a umidade deve ser evitada. A colheita pode ser realizada mecanicamente ou de forma manual, de uma só vez ou em estágios (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a).

O processo de vinificação para vinhos brancos é realizado através de uma técnica diferenciada na qual ocorre uma otimização da fase pré-fermentativa e as trocas entre o mosto e as partes sólidas da uva são cuidadosamente controladas. Nesse tipo de vinificação o processo de extração dos compostos do mosto é muito importante, exercendo grande influência nas características do vinho. O contato com a casca durante a preparação do mosto visa aprimorar as características frutadas e florais do vinho, sendo que um maior tempo de contato pode aumentar a adstringência e o sabor amargo devido à maior concentração de compostos (DARIAS-MARTÍN et al., 2000; SELLI et al., 2006; LIBERATORE et al., 2010). A vinificação de vinho branco inclui uma extração seletiva dos componentes da uva, limitando a difusão de substâncias capazes de gerar falhas gustativas e olfatórias (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a).

Como observado por Darias-Martín, Díaz-González e Díaz-Romero (2004), a maceração do mosto com a prensagem das uvas acarreta em um aumento no conteúdo fenólico, sendo que, um aumento na pressão exercida sobre as uvas promove uma maior extração desses compostos. O contato prolongado com os sólidos da uva aumenta o conteúdo de compostos fenólicos flavonóides e não flavonóides. Os aromas varietais e precursores de aroma estão presentes principalmente na casca da uva, portanto, a qualidade do vinho branco depende das operações pré-fermentativas como a colheita, esmagamento, prensagem e clarificação (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a). A prensagem é realizada para liberar o suco das células e polpa da uva. Após a separação do mosto pela prensagem, obtém-se o drenado, esse processo deve ser rápido para evitar os fenômenos de oxidação (FLANZY, 2000). No processo de vinificação de vinhos brancos as condições de extração dos componentes da uva são completamente diferentes da vinificação para vinhos tintos, como o fenômeno de maceração ocorre antes da fermentação alcoólica, as condições de tratamentos pré-fermentativos controlam a passagem para o mosto de compostos que são essenciais para a qualidade do vinho (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a).

Para algumas variedades de uvas como Sauvignon e Moscato, um contato limitado com a casca da uva antes da prensagem pode ser útil para facilitar a difusão de aromas varietais e seus precursores no mosto. O tempo entre a maceração e o início da fermentação do mosto é curto, geralmente algumas horas ou poucos dias; dessa forma o tempo para a extração dos componentes dos sólidos das uvas para o mosto é limitado. Após a obtenção do mosto, adiciona-se dióxido de enxofre com a finalidade de protegê-lo da oxidação pelo oxigênio atmosférico e

selecionar o meio fermentativo eliminando alguns micro-organismos (FLANZY, 2000; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a).

Além da fermentação alcoólica, pode ocorrer a fermentação malolática em alguns vinhos brancos, apesar dessa fermentação ser característica para vinhos tintos. As operações pré-fermentativas são fatores decisivos para a qualidade do produto final e devem promover a difusão de certas substâncias da casca da uva para o mosto, especialmente aromas frutados e precursores de aromas. Aromas herbáceos e sabores amargos associados com as partes sólidas da baga devem ser evitados, bem como substâncias que diminuem a estabilidade dos aromas (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a).

Vinhos brancos podem ser consumidos jovens, como também podem desenvolver suas melhores características com o envelhecimento. Aroma varietal complexo, requinte e intensidade são as qualidades primárias de um vinho branco. A qualidade de um vinho branco é relacionada com a expressão varietal, ou mais precisamente com seu perfil aromático característico de um determinado *terroir*. Componentes de aroma da fermentação estão presentes em todos os vinhos e são muito estáveis ao longo do tempo. Os ésteres e alcoóis superiores produzidos por leveduras não são suficientes para dar a especificidade aromática de um vinho branco apesar de estarem presentes em concentrações elevadas (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a).

O envelhecimento em barril é uma prática comum para vinhos tintos, porém, também pode ser empregada em vinhos brancos. Alguns vinhos de variedades como Riesling, Chenin Blanc ou Colombar são consumidos um ou dois anos após o engarrafamento alcançando nesse

período um “bouquet de envelhecimento”, porém em outros vinhos brancos a oxidação de terpenos e a hidrólise de acetatos e ésteres de ácidos graxos durante o envelhecimento podem contribuir para a perda de caráter floral e frutado de vinhos brancos jovens. O envelhecimento em barril de carvalho requer de um constante monitoramento. Como alternativa para o uso de barril, chips de carvalho podem ser utilizados, esses chips são adicionados aos tanques durante ou após a fermentação por um período curto de envelhecimento. Esse processo mantém algumas características florais e frutadas, e confere notas de carvalho, pimenta e baunilha ao vinho, melhorando suas impressões sensoriais (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009).

Além do aroma varietal, o equilíbrio de acidez, suavidade, estrutura, corpo e persistência também desempenham um papel importante na qualidade de vinhos brancos, a utilização de uvas saudáveis e maduras é essencial para a obtenção desses parâmetros. A fermentação alcoólica ocorre em tanques de fermentação com temperatura entre 4 a 6 °C. A duração da fermentação depende de vários parâmetros como condições de extração do mosto, concentração de açúcar e nitrogênio assimilável, turbidez, cepas de leveduras, aeração e temperatura de fermentação. A fermentação alcoólica de vinhos brancos não deve exceder 12 dias. A densidade do mosto é monitorada diariamente para a determinação da concentração de açúcares e do momento em que a fermentação deve ser finalizada. Geralmente a fermentação é considerada completa quando a concentração de açúcares redutores no mosto é menor do que 2 g L<sup>-1</sup> (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a). A clarificação é realizada para eliminar matérias sólidas em suspensão presentes no vinho, conferindo a limpidez característica de



vinhos brancos. A fermentação alcoólica deve ser concluída com os principais resultados: esgotamento dos açúcares fermentáveis e obtenção de um aroma de qualidade, principal elemento para a qualidade de vinhos brancos. Após a fermentação alcoólica, o vinho é engarrafado para sua comercialização e consumo (FLANZY, 2000).

Além da fração fenólica, há compostos não fenólicos como polissacarídeos, ácidos orgânicos e compostos nitrogenados, porém a fração fenólica é a principal responsável pela cor. Entre os componentes fenólicos identificados, os derivados de quercetina, ácido cafeico e *p*-cumárico são os que possuem cor amarelada mais intensa, os taninos que consistem basicamente em procianidinas, também são compostos amarelados (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b).

## **3.2 Compostos químicos do vinho branco**

### **3.2.1 Açúcares**

Os principais açúcares das uvas são glicose e frutose. O seu conteúdo pode variar dependendo da variedade da uva e do grau de maturação. O conteúdo de açúcar (sólidos solúveis) pode ser medido em °Brix (JACKSON, 2008). Os açúcares desempenham um papel essencial na vinificação, constituem a fonte para a produção de álcool a partir da ação das leveduras durante a fermentação alcoólica, além disso, esses compostos contribuem para as características de aroma, corpo dos vinhos e principalmente no caso de vinhos brancos doces, para o sabor adocicado que pode ser mais ou menos intenso dependendo da quantidade em que estão presentes (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009).

Os açúcares podem participar de reações bioquímicas envolvendo a ação de enzimas como pectinases e celulases, e como resultado dessas reações diferentes frações de carboidratos são produzidas. A adição de enzimas durante a vinificação é uma prática comum que visa melhorar a extração de compostos aromáticos, e no caso de vinhos brancos para a clarificação de mostos e vinhos (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009). Além disso, os açúcares como a glicose são precursores de ácidos orgânicos como ácido cítrico, málico e succínico (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b).

Com a maturação da uva o conteúdo de sólidos solúveis aumenta, indicando o estado ótimo de maturação, os açúcares que permanecem no vinho após a fermentação são designados como açúcares residuais, e são basicamente pentoses como arabinose, ramnose e xilose (JACKSON, 2008).

O sabor adocicado, principal característica atribuída aos açúcares, é relacionado principalmente à sacarose, que está presente em vinhos brancos doces em uma concentração média de  $60 \text{ mg L}^{-1}$ , enquanto que é praticamente ausente em vinhos brancos secos. A frutose e a glicose podem estar presentes em vinhos brancos secos em concentrações de  $25\text{-}178 \text{ mg L}^{-1}$  e  $20\text{-}162 \text{ mg L}^{-1}$  respectivamente. O envelhecimento em barril pode mudar a concentração de açúcares no vinho. Apesar de constituir uma classe de compostos minoritários, esses compostos contribuem para as propriedades sensoriais e participam de diferentes reações durante a fermentação e envelhecimento, como reações com ácidos e bases, reação de *Maillard*, oxidação e redução (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009).

### 3.2.2 Alcoóis

Além da água, o etanol é o composto mais abundante no vinho. A quantidade de etanol em vinhos é expressa em termos de teor alcoólico ou percentagem de álcool por volume. Nos vinhos, o álcool é principalmente produzido durante a fermentação alcoólica do açúcar presente no mosto. Entretanto, as células das uvas podem também formar pequenas quantidades principalmente sob condições anaeróbicas (maceração carbônica) (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b). O etanol possui diversos efeitos em vinhos, como realçar o sabor doce, modificar a percepção de acidez, sensação de calor, contribui para o corpo do vinho, além de reduzir a adstringência de taninos. Durante o envelhecimento pode reagir com ácidos orgânicos produzindo ésteres ou com aldeídos produzindo acetais (JACKSON, 2008).

A concentração de etanol em vinhos brancos pode variar de 8 a 16 % e reflete o tipo de vinho e grau de maturação das uvas com as quais foi produzido. O conteúdo de etanol pode afetar as propriedades químicas, físicas e sensoriais do vinho, com efeitos na sensação de calor, no corpo, na viscosidade, no sabor, acidez, aroma e textura. O glicerol também é produzido pela fermentação, porém em menores concentrações, os principais efeitos do glicerol são na viscosidade e no corpo do vinho (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009). Vonach, Lendl e Kellner (1998) encontraram glicerol em vinhos brancos com concentração mínima de 5,95 e máxima de 8,10 g L<sup>-1</sup>.

Alcoóis com mais de dois átomos de carbono são designados como alcoóis superiores. A maioria desses compostos é produzida durante a fermentação e podem alcançar concentrações de 150 a 550 mg L<sup>-1</sup> nos vinhos. Esses compostos são formados pelas leveduras a partir

de açúcares ou de aminoácidos no mosto, e desempenham um importante papel nas características aromáticas dos vinhos (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b). Podem promover características aromáticas positivas ou negativas para o vinho branco dependendo da composição química do mesmo, são importantes para o perfil aromático de vinhos da variedade Chardonnay. Muitos fatores interferem na formação desses compostos durante a fermentação incluindo espécie e cepas de leveduras, quantidade de açúcar, temperatura de fermentação, pH e composição do mosto, nitrogênio assimilável, nível de aeração, conteúdo de sólidos, variedade de uva e tempo de contato com a casca (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009).

### **3.2.3 Ácidos orgânicos**

Os ácidos orgânicos em vinhos procedem da uva (essencialmente da polpa) e do processo fermentativo durante a vinificação. O caráter e a concentração dos ácidos formados estão diretamente relacionados com as diferentes técnicas de elaboração do vinho. Os ácidos málico, tartárico, cítrico, ascórbico, oxálico e fumárico são exemplos de ácidos provenientes da uva. Ácidos acético, fórmico, láctico, succínico e pirúvico são originados no processo fermentativo (FLANZY, 2000). Esses compostos podem ser quantificados expressos como ácidos totais tituláveis. O desenvolvimento de ácidos nas uvas é dependente da fotossíntese e pode ser afetado pela temperatura ao longo da maturação (JACKSON; LOMBARD, 1993).

Esses ácidos contribuem para acidez, estabilidade da cor e conservação microbiológica dos vinhos, a diminuição nessa acidez pode

provocar alterações de brilho, aroma e sabor, além disso, o vinho torna-se um meio muito susceptível do ponto de vista microbiológico (FLANZY, 2000). O ácido tartárico é um dos ácidos prevalentes em uvas antes de atingir a maturação e no mosto, como esse ácido geralmente não está presente em outras plantas, torna-se característico de uvas e vinhos (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b).

O equilíbrio da acidez é uma característica essencial em vinhos principalmente brancos, a acidez em excesso realça a percepção de sabor azedo e adstringência enquanto que a baixa acidez reduz a harmonia do vinho. O ácido succínico que possui um sabor amargo e salgado é o ácido majoritário produzido pelo metabolismo das leveduras (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009). Em vinhos brancos os ácidos orgânicos podem ser quantificados individualmente através de métodos enzimáticos, espectrofotométricos baseados na reação desses compostos com outras substâncias produzindo compostos coloridos, métodos cromatográficos como cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e cromatografia gasosa e por eletroforese capilar (MATO; SUÁREZ-LUQUE; HUIDOBRO, 2005). O conteúdo de ácidos orgânicos em vinhos brancos pode variar de acordo com as diferentes técnicas de vinificação e variedade da uva, a faixa de concentração de alguns ácidos orgânicos em vinhos brancos é 1,190-3,221 g L<sup>-1</sup> para ácido tartárico, 1,968-3,170 g L<sup>-1</sup> para ácido málico, 0,206-0,612 g L<sup>-1</sup> para ácido succínico, 0,150-0,250 g L<sup>-1</sup> para ácido acético, 0,410-0,783 g L<sup>-1</sup> para ácido láctico e 0,051-1,17 g L<sup>-1</sup> ácido cítrico (ARELLANO et al., 1997; VONACH; LENDL; KELLNER, 1998; MATO; SUÁREZ-LUQUE; HUIDOBRO, 2007).

### 3.2.4 Compostos nitrogenados

As proteínas, peptídeos e os aminoácidos constituem os principais compostos nitrogenados em mostos e vinhos. Destes os aminoácidos são os mais estudados e mais conhecidos, servem de nutrientes para as leveduras durante a fermentação alcoólica, sua concentração e composição nos vinhos e mostos tem um importante resultado nas características aromáticas. Os aminoácidos mais abundantes na forma livre em vinhos são a prolina e a arginina, ambos possuem o ácido glutâmico como precursor. Os peptídeos formam um grupo heterogêneo de compostos, devido à ampla faixa de estruturas (composição aminoacídica e sequência de aminoácidos na cadeia). Em vinhos esses compostos são pouco conhecidos, apesar de envolvidos em diversas propriedades como as características sensoriais. Esses compostos também são nutrientes para as leveduras no mosto (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009).

As proteínas em uvas e vinhos são importantes, principalmente, devido à habilidade de agregação, em vinhos brancos formam precipitados visíveis causando turbidez com o envelhecimento. As proteínas também exercem impacto no aroma e sabor de vinhos. A concentração de proteínas em vinhos brancos pode variar de 20-260 mg L<sup>-1</sup>, ainda assim, esses valores podem sofrer variações de um vinho branco para outro. Para evitar a precipitação das proteínas pode-se realizar um tratamento com agentes clarificantes como bentonita, essa prática remove algumas proteínas antes do engarrafamento do vinho, porém esse processo pode reduzir alguns compostos responsáveis pelas características sensoriais do vinho branco (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009).

### 3.2.5 Compostos fenólicos

Esses compostos são importantes em enologia, pois têm participação na qualidade dos vinhos. Do ponto de vista químico são caracterizados por um núcleo benzênico com um ou mais grupos hidroxilas. A reatividade desse tipo de molécula deve-se tanto à presença do grupo funcional fenol como também ao anel benzênico que pode sofrer substituições eletrofílicas. Além dos compostos fenólicos provenientes da uva, outros compostos fenólicos são originados durante o processo fermentativo. Durante a vinificação e o envelhecimento do vinho, os compostos fenólicos participam de diversas reações originando novas estruturas e compostos. Dessa maneira, a composição fenólica de um vinho depende da matéria prima, da técnica de vinificação utilizada, e das reações químicas e bioquímicas (FLANZY, 2000).

Polifenóis são divididos em dois grandes grupos: flavonóides e não-flavonóides (Figura 1.1). Os flavonóides mais encontrados em vinhos são catequinas, epicatequina (flavanóis), antocianinas (vinhos tintos), flavonóis como quercetina, campferol, miricetina. Os compostos não-flavonóides correspondem basicamente aos ácidos fenólicos (ácidos hidroxibenzóicos e hidroxicinâmicos) e estilbenos, são primariamente armazenados nos vacúolos celulares da casca e da polpa e são facilmente extraídos por prensagem (BRAVO, 1998; JACKSON, 2008).

Os polifenóis são importantes componentes, não somente contribuem com as características sensoriais e qualitativas como cor, sabor e adstringência, mas também possuem atividade antioxidante, com mecanismos envolvendo tanto o sequestro de radicais livres como também a quelação de metais. A composição e concentração de

compostos fenólicos nos vinhos dependem da variedade de uva utilizada na vinificação, do procedimento empregado para a produção do vinho e das reações químicas que ocorrem durante seu envelhecimento (RECAMALES et al., 2006; RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b; JACKSON, 2008). Mudanças desses compostos durante o processo de vinificação e envelhecimento envolvem tanto reações enzimáticas quanto químicas. As reações enzimáticas ocorrem em sua maioria nos primeiros estágios enquanto que as reações químicas continuam ao longo do envelhecimento. Algumas enzimas como hidrolases, glicosidases e enzimas pectinolíticas podem degradar os flavonóides. O uso de enzimas endógenas é comum em vinhos brancos para auxiliar a clarificação, melhorar o rendimento da prensagem e liberar compostos aromáticos (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009).



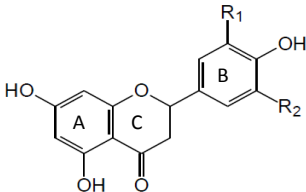
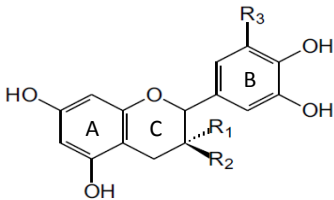
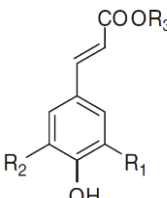
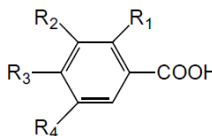
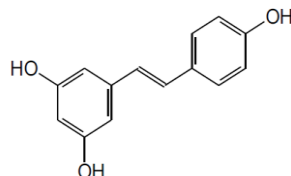
Flavonóides	
Flavonóis (a)	$R_1 = H$ $R_2 = H$ Campferol
	$R_1 = OH$ $R_2 = H$ Quercetina
	$R_1 = OH$ $R_2 = OH$ Miricetina
Flavanóis (b)	$R_1 = OH$ $R_2 = H$ $R_3 = H$
	(+)-catequina
	$R_1 = H$ $R_2 = OH$ $R_3 = H$
	(-)-epicatequina

Figura 1.3 continuação...

Não-flavonóides					
Ácidos hidroxicinâmicos (c)		R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	
	Cafeico	OH	H	H	
	Caftarico	OH	H	ác. tartárico	
	<i>p</i> -Coumárico	H	H	H	
	Ferúlico	OCH <sub>3</sub>	H	H	
Ácidos hidroxibenzóicos (d)		R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
	Gálico	H	OH	OH	OH
	Protocateico	H	OH	OH	H
	Siríngico	H	OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>
	Vanílico	H	OCH <sub>3</sub>	OH	H
Estilbenos (e)					
		<i>trans</i> -Resveratrol			

**Figura 1.3.** Compostos fenólicos flavonóides e não-flavonóides (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b).

*Não-flavonóides*

Os ácidos fenólicos são o maior grupo de componentes não-flavonoides, estão presentes tanto na uva quanto no vinho, são divididos em ácidos hidroxibenzóicos e ácidos hidroxicinâmicos, as diferentes substituições no anel benzênico diferenciam cada classe e composto (Figura 1.3c e 1.3d). Entre os ácidos hidroxibenzóicos comumente encontrados em uvas e vinhos estão os ácidos gálico, protocateico, siríngico, vanílico e elágico, os ácidos hidroxicinâmicos mais comuns são ácidos cafeico, cumárico, ferúlico e caftárico. Ácidos fenólicos são compostos incolores em solução alcoólica diluída, porém podem tornar-se amarelados devido à oxidação. Do ponto de vista sensorial, esses compostos não apresentam um sabor ou odor característico, porém são precursores de alguns compostos voláteis. Os ácidos hidroxibenzóicos ou ácidos benzóicos são os componentes minoritários em vinhos brancos jovens. O ácido gálico é originado a partir da hidrólise de ésteres após alguns meses, é estável durante o envelhecimento, a quantidade média em vinho branco é de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b).

Os ácidos hidroxicinâmicos, especialmente ácido cafeico e caftárico, como observado em diversos estudos, são os compostos fenólicos majoritários em mostos e vinhos brancos, esses compostos são os melhores substratos para enzima polifenoxidase iniciando as reações de oxidação e levando ao escurecimento (BADERSCHNEIDER; WINTERHALTER, 2001; BOSELLI et al., 2006; GÓMEZ-MÍGUEZ et al., 2007; QUIRÓS; LAGE-YUSTY; LÓPEZ-HERNÁNDEZ, 2009). Chenier e Silva (1991) observaram que a

presença de éster do ácido cafeico acelera o escurecimento e que a presença de flavanóis é essencial para que a reação ocorra.

Os ácidos hidroxicinâmicos são encontrados em uvas na forma de ésteres tartáricos, o que é uma especificidade do gênero *Vitis*, são os primeiros compostos a serem oxidados e consequentemente iniciam o escurecimento, um problema comum em vinho branco. Nas bagas de uva, ácidos hidroxicinâmicos livres são pouco encontrados. Existem três hidroxicinamatos comuns em uvas e vinhos brancos: ácidos cutárico, caftárico e fertárico, esses ésteres são baseados nos ácidos *p*-cumárico, cafeico e ferrúlico respectivamente. O ácido caftárico é o cinamato predominante em uvas brancas com uma concentração média de 170 mg Kg<sup>-1</sup> em *Vitis vinifera* (FLANZY, 2000; WATERHOUSE, 2002).

As concentrações de ácido caftárico e cutárico diminuem durante a fermentação do vinho, porém durante o envelhecimento essas perdas ocorrem com menor intensidade. Segundo Fernandez-Zurbano et al. (1998), os teores médios de ácido caftárico encontrados em vinhos são mais baixos do que nos mostos correspondentes. Esses teores são bastante variáveis, e tal variação deve-se à variedade da uva, às condições climáticas, à região de cultivo e ao processamento durante a vinificação (BETÉS-SAURA; ANDRÉS-LACUEVA; LAMUELA-RAVENTÓS, 1996; VRHOVŠEK, 1998; FERNÁNDEZ-ZURBANO, 1999).

Os estilbenos (Figura 1.3e) são compostos não-flavonóides presentes em diversas plantas, porém as uvas e o vinho são considerados a principal fonte na dieta humana. O composto mais estudado dessa classe é o *trans*-resveratrol, a síntese desse composto na uva é realizada principalmente na casca, onde é produzido como uma fitoalexina em

resposta a infecções e estresse causado pelo meio ambiente. Apesar de existir no vinho sob duas formas isoméricas: *cis* e *trans*, na uva a forma *cis*-resveratrol é pouco encontrada. Podem estar combinados com glicosídeos, denominado *piceid* ou podem ainda ocorrer em formas oligoméricas e poliméricas chamadas de viniferinas, que são formadas a partir da polimerização oxidativa dos monômeros de resveratrol (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009). Os estilbenos são comumente encontrados nas cascas das uvas, dessa forma os vinhos tintos, que têm maior contato com os sólidos da uva durante a vinificação, possuem uma quantidade maior desse composto quando comparado com os vinhos brancos (LAMUELA-RAVENTÓS et al., 1995; TRELA; WATERHOUSE, 1996).

A concentração de estilbenos em vinhos varia consideravelmente, e depende de diversos fatores como clima, variedade, infecções, radiação UV, íons de metais pesados e métodos de vinificação. Também pode ser influenciado pela atividade enzimática das leveduras (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009). A concentração de *trans*-resveratrol em vinhos brancos pode variar de 0,05 a 7,95 mg L<sup>-1</sup>, e de *piceid* pode variar de 0,33 a 2,2 mg L<sup>-1</sup> (DARIAS-MARTÍN et al., 2000; GEROGIANNAKI-CHRISTOPOULOU et al., 2006; FEIJÓO; MORENO; FALQUÉ, 2008; QUIRÓS; LAGE-YUSTY; LÓPEZ-HERNÁNDEZ, 2009).

### *Flavonóides*

Os flavonóides são compostos fenólicos formados por dois anéis aromáticos A e B ligados por um anel pirano central C. As diferenças no estado de oxidação e substituição no anel C definem as diferentes classes de flavonóides, e as substituições no anel B definem os diferentes membros de cada classe (Figura 1.3a e 1.3b) (WATERHOUSE, 2002; FULCRAND et al., 2006). Um maior período entre a colheita e a prensagem, principalmente se dióxido de enxofre for adicionado para prevenir a oxidação, aumenta as concentrações de compostos flavonóides em mostos e vinhos brancos (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009).

Os flavanóis são os compostos flavonóides mais abundantes em uvas e vinhos, são encontrados tanto na semente quanto na casca da uva. São geralmente designados como flavan-3-óis para identificar a localização do grupo álcool no anel C. Diferente das outras classes, estes compostos não são encontrados como glicosídeos, mas sim esterificados com ácido gálico ou condensados com outros compostos formando oligômeros e polímeros (FLANZY, 2000; WATERHOUSE, 2002).

Os flavanóis são encontrados em vários tecidos de plantas incluindo folhas, caules e fruto, na uva são particularmente abundantes nas sementes e nas cascas, sendo que a concentração nas sementes é maior. A composição de flavanóis é dependente do estágio de desenvolvimento, genética, e condições de crescimento das uvas. Esses compostos são sintetizados nas cascas poucas semanas após a floração e se mantêm praticamente constante durante o amadurecimento. Nas sementes, a síntese desses compostos é mais tardia do que na casca, atingindo a concentração máxima em poucas semanas após o *veraison* e

depois essa concentração começa a diminuir. Monômeros e oligômeros de flavanóis podem ser encontrados em pequenas quantidades em vinhos brancos produzidos sem maceração. O contato com a casca antes da fermentação é utilizado na produção de vinhos brancos para favorecer a extração de compostos e aumentar o caráter varietal do vinho, essa prática também aumenta a concentração de flavanóis (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009). Como observado por Cheynier e Silva (1991), os flavanóis são pobres substratos para a enzima polifenoloxidase, mas podem ser rapidamente oxidados pelas *o*-quinonas geradas pela oxidação de derivados hidroxicinâmicos em mosto de uvas brancas, acelerando o escurecimento. Em estudos realizados com vinhos brancos, a catequina é o flavanol presente em maior concentração nesses vinhos, sendo que a concentração desse composto diminui com o tempo de armazenamento, sugerindo sua importante participação nas características sensoriais desses vinhos, principalmente envolvendo as reações de escurecimento (HERNANZ et al., 2009; MAURY; CLARK; SCOLLARY, 2010; FRACASSETTI et al., 2011).

Os flavonóis, outra classe de compostos flavonóides, são encontrados na forma de glicosídeos em plantas, nas uvas estão localizados na casca. Há apenas três formas simples de flavonóis em uvas: quercetina, miricetina e campferol, mas podem existir em diferentes combinações glicosídicas (FLANZY, 2000; WATERHOUSE, 2002). Esses compostos possuem um papel na proteção contra as radiações UV, são encontrados nas cascas e nas folhas, alguns podem ser detectados na polpa. O composto majoritário em uvas é a quercetina. A quantidade de flavonóis nas bagas também depende do estágio de

desenvolvimento, fatores genéticos e ambientais, a concentração pode variar de 2 a 30 mg em variedades de uvas brancas. A biossíntese desses compostos acontece na floração e também após o *veraison*, cada variedade possui um perfil de compostos flavonóis específico (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009). A miricetina é frequentemente encontrada em variedades tintas, mas também pode estar presente em variedades brancas como Albariño da Região da Galícia na Espanha (QUIRÓS; LAGE-YUSTY; LÓPEZ-HERNÁNDEZ, 2009). O conteúdo de flavonóis na polpa varia de acordo com a exposição das bagas à luz (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009).

A composição de compostos flavonóides no vinho depende não somente dos compostos presentes na uva, mas também da extração desses compostos e subsequentes reações durante o processo de vinificação. Dessa forma, vinhos brancos obtidos através da prensagem direta, com o mínimo de contato com a casca contêm em sua maioria os compostos flavonóides presentes somente na polpa. A extração de compostos continua até que os sólidos sejam separados do mosto através da prensagem. A composição também é afetada por fatores tecnológicos incluindo concentração de álcool e SO<sub>2</sub>, temperatura e homogeneização do mosto. A quercetina é o flavonol mais encontrado em mostos e vinhos brancos, encontrado em média de 0,5 mg L<sup>-1</sup> e 0,25 mg L<sup>-1</sup> respectivamente (CHEYNIER; SILVA, 1991; BADERSCHNEIDER; WINTERHALTER, 2001).



### 3.2.6 Atividade Antioxidante

A atividade antioxidante é a capacidade de um composto em inibir a degradação oxidativa e a peroxidação lipídica. Os compostos fenólicos são os principais antioxidantes em alimentos. Embora a atividade antioxidante dos fenólicos seja associada a diversos mecanismos, esses compostos são altamente reativos com radicais livres, sendo considerado seu principal mecanismo de ação (ROGINSKY; LISSI, 2005). O consumo de vinho pode representar efeitos benéficos à saúde humana como inibição da peroxidação do LDL, prevenção da aterosclerose e doenças cardiovasculares (FLANZY, 2000; JACKSON, 2008).

A atividade antioxidante dos compostos fenólicos no vinho deve-se à mobilidade do oxigênio fenólico. A capacidade de reação polivalente dessas moléculas permite que haja múltiplas interações como formação de complexos com metais, combinação com moléculas nucleofílicas ou participar de reações redox. Essas propriedades são influenciadas por fatores como número e a localização de grupos hidroxilas na molécula, presença de substituintes *orto* ou *para*, estrutura estereoquímica entre outros. As moléculas fenólicas podem atuar sobre centro redox das cadeias de transporte de elétrons nos sistemas biológicos (FLANZY, 2000). Compostos fenólicos comumente encontrados em vinho branco como o ácido cafeico e *p*-cumárico, assim como flavonóis como a quercetina são bem conhecidos por apresentar potente atividade antioxidante (LEE; RENNAKER, 2007; JACKSON, 2008; ROUSSIS et al., 2008; XANTHOPOULOU et al., 2010). Em um estudo realizado por Goldberg et al. (1996), vinhos tintos e vinhos brancos apresentaram efeitos na modulação de lipídeos e lipoproteínas

do plasma sanguíneo, concluindo que o vinho tinto não possui vantagem sobre o vinho branco na redução do risco de doenças cardiovasculares.

Compostos como os polifenóis, os quais são facilmente oxidados, podem agir como bons antioxidantes, o grupo catecol (1,2 dihidroxi benzeno) reage rapidamente com oxidantes na forma de radical livre originando um radical muito estável. Os compostos com o grupo catecol ou 1,4 dihidroquinona são especialmente susceptíveis à oxidação, pois o radical fenoxil resultante pode ser estabilizado pelo anion oxigênio adjacente. O vinho branco é rico em substâncias com esses grupos, garantindo uma atividade antioxidante natural (WATERHOUSE, 2002).

Compostos antioxidantes como os compostos fenólicos presentes no vinho podem proteger o corpo humano do efeito de radicais livres e retardar o progresso de diversas doenças crônicas bem como a peroxidação lipídica. A habilidade de um composto fenólico em agir como um antioxidante depende das propriedades redox dos seus grupos hidroxilas presentes na sua molécula e da mobilidade de elétrons na sua estrutura química. A capacidade de sequestrar radicais livres dos compostos fenólicos é muito importante devido ao efeito deletério que esses radicais causam nos sistemas biológicos (GÜLÇİN, 2010).

Trabalhos mostram que além de vinhos tintos, variedades de vinhos brancos possuem comprovada atividade antioxidante, aumentando a capacidade antioxidante no plasma (PSARRA et al., 2002; FERNÁNDEZ-PACHÓN et al., 2004; QUIRÓS; LAGE-YUSTY; LÓPEZ-HERNÁNDEZ, 2009; PINZANI et al., 2010). Um estudo realizado por Pinzani et al. (2010) comparando a atividade antioxidante do plasma, de vinhos tintos e brancos indica que a ingestão de vinho branco foi capaz de aumentar a capacidade antioxidante no plasma mais

rapidamente do que o vinho tinto. Experimentos em vivo realizados por Bertelli (2005) comprovaram a eficiência do vinho branco como antioxidante e na prevenção de doenças cardiovasculares. O vinho branco pode ser considerado um mistura hidroalcoólica onde uma vasta gama de compostos interagem.

A atividade antioxidante pode ser medida através do monitoramento da inibição da oxidação de um substrato sensível. Após a oxidação do substrato sob condições padrões, a extensão da oxidação é medida por métodos químicos, sensoriais ou instrumentais. Os métodos mais utilizados para avaliar a capacidade antioxidante incluem a capacidade de absorbância do radical oxigênio (ORAC), poder de redução como FRAP, poder em sequestrar radicais livres como teste de ABTS e DPPH e inibição da peroxidação lipídica como TBARS. Esses métodos diferem nos princípios dos testes e nas condições experimentais. Como se trata de várias reações e mecanismos, um único teste não reflete toda a capacidade antioxidante de um sistema. Dessa forma, para determinar um perfil completo da atividade antioxidante, diversos testes são necessários (SÁNCHEZ-MORENO, 2002; LI, et al., 2009).

A atividade antioxidante dos compostos fenólicos está relacionada diretamente com a sua estrutura química, a contribuição de cada polifenol individual para a atividade antioxidante do vinho é diferente, dessa maneira a atividade antioxidante de vinhos depende fundamentalmente do todo o seu perfil fenólico (QUIRÓS; LAGE-YUSTY; LÓPEZ-HERNÁNDEZ, 2009). O modo específico de ação para a atividade antioxidante dos compostos fenólicos ainda não é claro, mas sabe-se que estes podem agir no sequestro de radicais livres,

quelação de metais e na regeneração de tocoferol (MAKRIS; KALLITHRAKA; KEFALAS, 2006).

### **3.2.7 Estabilidade do vinho branco**

O tempo de prateleira do vinho branco é uma das principais preocupações na indústria, e em geral está diretamente relacionado com sua resistência à oxidação. Os compostos fenólicos nos vinhos passam por diferentes condensações mediadas por oxigênio até finalmente precipitar como pigmentos escuros, causando sérias mudanças nas características do vinho. As reações de escurecimento e consequente perda do frescor e das características frutadas podem acontecer em semanas ou meses, ou em períodos mais longos como anos após o engarrafamento do vinho, dependendo principalmente das características e do tipo de vinho e das condições de armazenamento como luz, temperatura e posição da garrafa (CUTZACH; CHATONNET; DUBOURDIEU, 2000; HERNANZ et al., 2009). Este processo depende de diversos fatores como acidez do vinho, quantidade de SO<sub>2</sub>, presença de metais, oxigênio disponível e temperatura. Com o envelhecimento do vinho, a oxidação torna-se mais intensa e por consequência aumenta o escurecimento e as mudanças de sabor (BENÍTEZ; CASTRO; BARROSO, 2002; CLARK; SCOLLARY, 2003; ES-SAFI; CHEYNIER; MOUTOUNET, 2003).

Os compostos fenólicos são os principais componentes do vinho branco relacionados com a oxidação, que promove modificações de cor (escurecimento) e sabor (perda ou aumento da adstringência). Essa reação está relacionada, em parte, com a presença da função fenol e a

mobilidade do átomo de hidrogênio na molécula desses compostos. No processo de oxidação, a forma reativa é uma molécula sem prótons, ao ceder um elétron o ânion fenolato se transforma em radical semi-quinona. O produto da oxidação depende, principalmente, do número de hidroxilas presentes no composto inicial. Se a reação ocorre a partir de um mono-fenol, o radical semi-quinona gerado reage com um segundo radical para originar um produto de acoplamento, porém se a reação partir de um catecol (duas hidroxilas na posição *orto*) o radical semi-quinona perde um elétron e origina uma *o*-quinona, esses compostos possuem uma coloração amarelo-marrom causando então o escurecimento (CILLIERS; SINGLETON, 1989; OSZMIANSKI; CHEYNIER; MOUTOUNET, 1996).

A oxidação dos compostos fenólicos pode ocorrer devido a reações químicas ou devido à ação de enzimas. Geralmente a oxidação enzimática acontece preferencialmente no mosto, pois no vinho a atividade enzimática é inibida pelo etanol. A principal enzima responsável pelo escurecimento enzimático é uma catecolase conhecida como polifenol oxidase (PPO), que catalisa a hidroxilação de monofenóis a *o*-difenois. Entre os compostos fenólicos da uva, o ácido caftárico é o principal substrato para a PPO, e sua *o*-quinona resultante tem um papel essencial no mecanismo de degradação oxidativa nos mostos de uva. O alto potencial do ácido caftárico e sua *o*-quinona permite oxidar muitos outros compostos do mosto (CHEYNIER; BASIRE; RIGAUD, 1989; CHEYNIER; SILVA, 1991; FLANZY, 2000).

A sensibilidade do mosto diante o escurecimento depende da quantidade de glutatona e ácidos hidroxicinâmicos. A glutatona é

capaz de reagir rapidamente com *o*-quinonas formando um produto incolor denominado produto de reação da uva ou GRP, dessa maneira, mostos ou sucos com altos níveis de glutathione possuem um baixo potencial para o escurecimento em curto prazo. A formação de GRP durante a oxidação enzimática evita a formação de compostos que contribuem para o escurecimento, esse composto incolor é formado a partir de uma adição nucleofílica da glutathione na *o*-quinona. O GRP não serve de substrato para a PPO, impedindo desta forma que a reação de escurecimento prossiga (CHEYNIER, et al., 1990; CHEYNIER; RIGAUD; MOUTOUNET, 1990 FLANZY, 2000). A oxidação enzimática do mosto de uva branca provoca escurecimento, porém não representa necessariamente um problema de qualidade do produto acabado, porém se uma quantidade elevada de glutathione e compostos fenólicos forem mantidos nos vinhos brancos devido à excessiva proteção contra a oxidação do mosto, pode haver alteração de cor (escurecimento) durante o armazenamento (FLANZY, 2000).

O escurecimento químico pode acontecer por três diferentes vias, e os compostos fenólicos são substratos para todas elas. O primeiro mecanismo de escurecimento químico envolve a oxidação de fenóis a quinonas em diferentes níveis de polimerização, aumentando a cor na região do amarelo pardo. Esse mecanismo é catalisado por metais que podem alterar a taxa de reação dependendo da sua concentração (ES-SAFI; CHEYNIER; MOUTOUNET, 2003). O segundo mecanismo de escurecimento é particular para bebidas à base de uvas, envolve a condensação de flavanas com o ácido glioxílico, que pode ser produzido pela oxidação do ácido tartárico no mosto e no vinho, ele age como uma ponte entre as moléculas de fenóis. Dependendo do grau de condensação

compostos amarelados que contribuem para o escurecimento são formados. O terceiro mecanismo envolve a oxidação direta dos fenóis com o acetaldeído produzido pelas leveduras em bebidas fermentadas (FULCRAND, et al., 1996; ES-SAFI, et al., 1999; CLARK; PRENZLER; SCOLLARY, 2003).

A capacidade de um vinho em consumir oxigênio está diretamente relacionada com seu conteúdo de compostos fenólicos, dentre esses, os *o*-difenóis são os que oxidam com mais facilidade. O oxigênio molecular ( $O_2$ ) possui elétrons desemparelhados e pode reagir com compostos orgânicos, principalmente compostos fenólicos, essas reações são favorecidas na presença de luz e metais divalentes como ferro ( $Fe^{2+}$ ) e cobre ( $Cu^{2+}$ ). A auto-oxidação de catecóis à *o*-quinonas se inicia pela reação do oxigênio triplete e os compostos catecóis originando semi-quinonas e o ânion super-óxido. A auto-oxidação do ácido gálico gera ácido elágico, justificando a presença desse composto em vinhos que não foram envelhecidos em barrica (FLANZY, 2000; CLARK; SCOLLARY, 2002; ES-SAFI; CHEYNIER; MOUTOUNET, 2003).

Durante a oxidação a concentração de polifenóis diminuiu significativamente, as mudanças na concentração de flavanóis como catequina e epicatequina é diretamente correlacionada com o escurecimento. Essas reações envolvem a oxidação do ácido caftárico seguida da reação de um segundo composto como catequina ou epicatequina através da quinona do ácido caftárico resultando em polímeros de flavanol (FERNÁNDEZ-ZURBANO et al., 1998).

A cascata do processo oxidativo é iniciada principalmente pela oxidação de derivados do catecol (*orto*-difenol) como ácido gálico e

cafeico, e, sobretudo os derivados flavan-3-óis como catequina e epicatequina. Esses compostos são os substratos mais rapidamente oxidáveis em vinhos brancos. Além do impacto nas características sensoriais, o escurecimento excessivo pode também causar mudanças na atividade antioxidante e no equilíbrio redox pois envolve a oxidação dos principais compostos fenólicos (OSZMIANSKI; CHEYNIER; MOUTOUNET, 1996; SIOUMIS et al., 2006). Os hidroxycinamatos presentes em maior quantidade em vinhos brancos podem ser tanto substratos para oxidação como também precursores do escurecimento (DARIAS-MARTÍN et al., 2000). A oxidação de fenóis é um processo lento no pH típico do vinho, porém pode ser acelerado pela presença de metais como ferro ou cobre. Diversos autores constataram que a presença de íons metálicos acelera as reações de oxidação aumentando a taxa de reação entre o oxigênio molecular e o grupo funcional catecol de compostos fenólicos, esse grupo funcional tem a habilidade de formar complexos quelantes com íons de metais reagindo diretamente com o oxigênio molecular (CLARK; SCOLLARY, 2002; CLARK; PRENZLER; SCOLLARY, 2003; ES-SAFI; CHEYNIER; MOUTOUNET, 2003).

Além da oxidação dos compostos fenólicos, reações com outros compostos do vinho podem contribuir para o escurecimento como reações do ácido tartárico que contribuem para o aumento a coloração amarela do vinho, devido à condensação de compostos (ES-SAFI et al., 1999; ES-SAFI et al., 2000), e do acetaldeído que também pode formar compostos condensados de coloração amarelada (FULCRAND et al., 1996). Embora a colaboração de cada reação para o escurecimento seja desconhecida a combinação dessas reações possui efeito nas



características do vinho, diminuindo o tempo de prateleira do mesmo (RAZMKHAB et al., 2002).

A alteração da cor é particularmente indesejável em vinhos brancos, reduzindo o tempo de prateleira após o engarrafamento. Para evitar o escurecimento pesquisas são desenvolvidas ao longo dos anos tendo como principais objetivos a diminuição do conteúdo fenólico no mosto e a proteção do vinho contra a ação do oxigênio atmosférico. Técnicas como a hiperoxidação do mosto diminuem o conteúdo fenólico e garantem um vinho mais resistente ao escurecimento (SCHNEIDER, 1998; SPAGNA; BARBAGALLO; PIFFERI, 2000; RAZMKHAB et al., 2002). A hiperoxidação, técnica que consiste em insuflar oxigênio nos mostos antes da fermentação, permite diminuir a concentração de compostos fenólicos residuais, melhorando a estabilidade dos vinhos. Os produtos de condensação formados na etapa pré-fermentativa reagem rapidamente originando compostos insolúveis que são eliminados facilmente durante a clarificação (CHEYNIER et al., 1990; SCHNEIDER, 1998; FLANZY, 2000).

O processo de oxidação que afeta os compostos fenólicos no vinho pode ser prevenido através da modificação da temperatura e do pH, reduzindo assim a taxa de reações e reduzindo a adsorção de oxigênio e evitando a presença de catalisadores como enzimas oxidativas, íons metálicos e fenóis. A redução de fenóis pode ser realizada através da seleção do cultivar apropriado, método de processamento adequado e principalmente utilizando aditivos e coadjuvantes como agentes clarificantes. Essa redução na quantidade de compostos fenólicos não pode ser excessiva, pois pode acarretar em

perda de corpo do vinho, alterações de cor e sabor (SPAGNA et al., 1996; SPAGNA; BARBAGALLO; PIFFERI, 2000).

O tratamento com agentes clarificantes pode ser utilizado com a finalidade de remover compostos que já sofreram o escurecimento no vinho. Algumas cepas de leveduras são capazes de adsorver compostos precursores das reações de oxidação em vinhos brancos, a adição dessas leveduras reduz significativamente a quantidade de catequina, epicatequina, e proantocianidinas (RAZMKHAB et al., 2002). A desvantagem no uso de leveduras para controlar o escurecimento de vinhos é a necessidade da utilização de um tratamento de esterilização para garantir que as leveduras remanescentes no vinho sejam removidas antes que possam crescer e alterar a transparência e características sensoriais (BONILLA, et al., 2001).

Contudo, compostos fenólicos são benéficos à saúde, principalmente devido à sua atividade antioxidante e qualquer técnica que cause a destruição ou diminua a quantidade desses compostos irá influenciar no valor nutricional do vinho. Outros procedimentos são aplicados para diminuir o escurecimento resultando em uma maior estabilidade de cor, alguns são baseados na proteção do vinho contra o contato com o oxigênio atmosférico, uso de antioxidantes, SO<sub>2</sub> e agentes complexantes para diminuir a atividade catalítica de metais (BENÍTEZ; CASTRO; BARROSO, 2002).

## **CAPÍTULO 2**

**Perfil fenólico e atividade antioxidante de vinhos Goethe -  
Caracterização e evolução durante o armazenamento em garrafa**

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi caracterizar quimicamente vinhos comerciais da variedade Goethe, produzidos em Santa Catarina, safra 2010, e avaliar a evolução desses vinhos durante o armazenamento em garrafa sob duas condições distintas. Os vinhos foram analisados quanto à composição química utilizando espectrofotometria e cromatografia líquida, atividade antioxidante “*in vitro*” (ABTS, FRAP e DPPH) e escurecimento. A evolução dos compostos fenólicos, da atividade antioxidante e do escurecimento foi avaliada durante 10 meses de armazenamento sob duas condições distintas: condição M (temperatura ambiente, garrafas na posição vertical com exposição à luz) e condição C (temperatura controlada de 15 °C, garrafas na posição horizontal, mantidas ao abrigo da luz). Na caracterização química das amostras foi possível observar que a amostra codificada como G5 apresentou maiores valores de conteúdo fenólico e atividade antioxidante do que as outras amostras analisadas, sendo que dentre os compostos fenólicos analisados somente miricetina e campferol não foram detectados nas amostras de vinhos. A atividade antioxidante e o conteúdo fenólico total aumentaram ao longo do armazenamento, e dentre os compostos quantificados, a quercetina foi o composto que apresentou maior correlação com a atividade antioxidante. Foi possível observar que a condição de armazenamento teve uma influência direta na composição química dos vinhos bem como no escurecimento. As amostras expostas à luz e temperatura ambiente apresentaram maior degradação de compostos fenólicos individuais e maior escurecimento do que as amostras que permaneceram ao abrigo da luz com temperatura controlada. Através do ACP foi possível separar as amostras de acordo com as duas condições de armazenamento, indicando que fatores como luz, temperatura e posição da garrafa afetam significativamente a composição química de vinhos brancos.

**Palavras Chave:** vinho branco, uva Goethe, composição fenólica, tempo de guarda.

## 1 INTRODUÇÃO

Vinhos brancos contêm diferentes classes de compostos fenólicos, incluindo derivados de ácidos hidroxibenzóicos, ácidos hidroxicinâmicos e compostos flavonóides (MAKRIS et al., 2003). Esses compostos são importantes componentes dos vinhos, pois não somente contribuem com as características sensoriais e qualitativas como sabor, aroma e adstringência, mas também podem agir como agentes antioxidantes por diversos mecanismos e seu consumo pode representar benefícios à saúde (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a; GÜRBÜZ et al., 2007). Em vinhos brancos estes compostos são os principais envolvidos nas reações que causam o escurecimento oxidativo. A composição fenólica de vinhos depende fundamentalmente da variedade da uva utilizada, das práticas culturais e do processo de vinificação (CHEYNIER et al., 2006). Além dos compostos fenólicos, os ácidos orgânicos como tartárico, málico, succínico, láctico e cítrico possuem importante papel na composição química de vinhos brancos, sendo responsáveis por características de brilho, acidez, estabilidade química e controle microbiológico, influenciando a qualidade final dos vinhos (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009).

As operações pré-fermentativas são fatores decisivos para a qualidade final de vinhos brancos, devem promover a difusão de certas substâncias da casca da uva para o mosto, especialmente aromas frutados e precursores de aromas (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006a). O tempo de prateleira do vinho branco é uma das principais preocupações na indústria, e geralmente está diretamente relacionado com sua resistência à oxidação. Os compostos fenólicos nos vinhos passam por diferentes condensações mediadas por oxigênio até

finalmente precipitar como pigmentos escuros, causando sérias mudanças nas características do vinho (CUTZACH; CHATONNET; DUBOURDIEU, 2000).

O vinho é submetido a mudanças contínuas na sua composição durante o armazenamento. Em vinhos brancos a instabilidade da cor após o engarrafamento representa um dos principais problemas. Essencialmente, o escurecimento resulta de uma oxidação dos fenóis a quinonas que se polimerizam formando macromoléculas com tonalidade típica que vai do amarelo ao marrom (RECAMALES et al., 2006). Essas contínuas modificações na composição do vinho ocorrem a partir do momento em que é engarrafado e durante o armazenamento, sofrendo influência de diferentes fatores como temperatura, luz, posição da garrafa, oxigênio e tempo de armazenamento. Tais mudanças afetam diretamente o aroma, a cor e a composição fenólica (HERNANZ et al., 2009). Condições favoráveis de luz e temperatura prolongam a estabilidade e o armazenamento dos vinhos (PÉREZ-COELHO et al., 2003).

O vinho Goethe é produzido na Região de Urussanga localizada no sul do Estado de Santa Catarina, apresenta características próprias e tipicidade tornando-o diferenciado. A uva Goethe foi obtida através de uma hibridização entre variedades *Vitis vinifera* e *Vitis labrusca*, apresenta aroma e sabor de frutas e sua tipicidade é um dos elementos fundamentais para a sua valorização (BRDE, 2005). Dessa forma o vinho Goethe tornou-se emblemático nesta região, a sua história, especificidade e tipicidade garantiram uma indicação geográfica (IG).

O objetivo deste trabalho foi caracterizar amostras comerciais de vinhos Goethe produzidos na região de Urussanga, no Estado de Santa

Catarina, Brasil quanto à composição química e atividade antioxidante e avaliar a evolução dos compostos fenólicos, atividade antioxidante e escurecimento ao longo de 10 meses de armazenamento em garrafa sob duas condições distintas.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Material**

#### *Amostra*

A análise dos vinhos Goethe foi realizada com amostras de vinhos comerciais de diferentes vinícolas, produzidos com a uva Goethe da Região de Urussanga, Estado de Santa Catarina, Brasil, safra 2010. Para caracterização do vinho foram utilizadas cinco amostras de vinhos em triplicata codificadas como: G1, G2, G3, G4 e G5. As amostras G1 e G5 foram selecionadas para as análises de evolução durante o armazenamento de 10 meses em garrafa sob duas condições distintas, devido ao perfil apresentado na etapa de caracterização química das amostras.

*Reagentes Químicos*

Os reagentes utilizados na realização das análises como acetonitrila e metanol foram de grau cromatográfico. O ácido acético, ácido tartárico e demais reagentes foram de grau analítico. A água utilizada para as análises foi obtida através de sistema de purificação Milli-Q, (Millipore, Massachusetts, USA). Todos os solventes utilizados como fase móvel foram previamente filtrados em membrana com poros de 0,45 µm (Millipore) e degaseificados antes do uso.

Os padrões catequina, epicatequina, ácidos gálico, cafeico, *p*-cumárico, ferúlico, *trans*-caftárico, vanílico, siríngico, protocateico, elágico, tirosol, *trans*-resveratrol, quercetina, miricetina e campferol foram obtidos na Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, USA). Todos os reagentes apresentaram pureza maior do que 95 %.

As soluções estoque de cada padrão ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) foram preparadas em metanol e acondicionadas ao abrigo da luz em temperatura de refrigeração (4 °C). Uma solução contendo uma mistura de todos os padrões foi preparada em sistema de vinho sintético (solução hidroalcoólica  $5 \text{ g L}^{-1}$ , ácido tartárico 12 % v/v de etanol e pH 3,2). O vinho sintético foi utilizado para evitar interferência na separação cromatográfica e na resposta de detecção. As soluções de trabalho e de calibração foram preparadas também em vinho sintético pela diluição da solução estoque contendo a mistura dos padrões. Todas as soluções de trabalho foram estocadas ao abrigo da luz sob temperatura de refrigeração (4 °C).



## **2.2 Métodos**

### **2.2.1 Caracterização dos vinhos Goethe**

#### **Parâmetros enológicos clássicos**

As análises físico-químicas clássicas realizadas foram pH (pH meter 220 MP Metler-Toledo), acidez volátil ( $\text{g L}^{-1}$  ácido acético) e teor alcoólico (ebuliometria) de acordo com a OIV (1990). As análises foram realizadas em triplicata.

#### **Análises Espectrofotométricas**

Os vinhos foram analisados em espectrofotômetro UV-VIS (Hitachi U 2010, CA, USA) quanto ao conteúdo fenólico total, ésteres tartáricos e flavonóis, polifenóis polimerizados e não polimerizados, *orto*-difenois e atividade antioxidante *in vitro*. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

#### *Determinação de polifenóis totais (PT)*

A concentração de polifenóis totais foi determinada de acordo com o método colorimétrico de Folin-Ciocalteu, com leituras da absorbância em 760 nm. Os resultados do total de polifenóis foram expressos em mg de ácido gálico (GAE)  $\text{L}^{-1}$  (SINGLETON; ROSSI, 1965).

### *Ésteres tartáricos e flavonóis*

A determinação de ésteres tartáricos e flavonóis foi realizada segundo método descrito por Glories (1978), utilizando leituras espectrofotométricas em comprimento de onda em 320 e 360 nm, sendo os resultados expressos em  $\text{mg L}^{-1}$  de ácido cafeico (ésteres tartáricos) e quercetina (flavonóis).

### *Determinação dos polifenóis não-polimerizados (índice de vanilina)*

A determinação de polifenóis polimerizados (PP) e não polimerizados (PNP) foi realizada de acordo com Paronetto (1977). O método consiste na reação da vanilina com compostos fenólicos derivados do floroglucinol na posição C6 e C8, formando complexo de coloração vermelha com máximo de absorção entre 500-520 nm. A partir desta determinação foi calculada a percentagem de polifenóis polimerizados (polifenóis polimerizados = polifenóis totais - polifenóis não-polimerizados) presentes nos vinhos, e os resultados foram expressos em  $\text{mg}$  de catequina  $\text{L}^{-1}$ .

### *Determinação dos orto-difenóis (reação de Arnow)*

A determinação dos orto-difenóis foi realizada de acordo com Flanzy e Aubert (1969), utilizando o reativo de Arnow e formação de complexo do molibdeno, presente no reativo, com os compostos orto-, di- e tri-fenóis presente no vinho. A leitura da absorbância foi realizada em 500 nm. O resultado obtido foi expresso em  $\text{mg}$  de catequina  $\text{L}^{-1}$ .

### **Atividade Antioxidante “*in vitro*”**

A Atividade antioxidante dos vinhos foi avaliada através de três métodos *in vitro*: DPPH, ABTS e FRAP, e os resultados foram expressos em atividade antioxidante equivalente ao Trolox (mM TEAC L<sup>-1</sup> de vinho).

#### *Método ABTS - ácido 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolin) 6-ácido sulfônico*

A atividade antioxidante pelo método ABTS foi realizada de acordo com Re et al. (1999). Esse método avalia o poder de sequestro de radicais livres pelos vinhos através de reação com o radical ABTS<sup>•</sup>. Medidas de absorbância em 754 nm foram realizadas antes e após de 6 minutos de reação entre o radical e a amostra. Os resultados de atividade antioxidante foram expressos em equivalente ao Trolox (TEAC) (mM).

#### *Método DPPH - 2,2-difenil-1-picrilhidrazil*

O método DPPH foi realizado de acordo com Kim et al. (2002). Esse método avalia o poder de sequestro de radicais livres através da reação entre a amostra e o radical DPPH<sup>•</sup>. As leituras de absorbância foram realizadas antes e após a adição da amostra de vinho ao radical DPPH<sup>•</sup> em 517nm. Os resultados foram expressos em equivalente ao Trolox (TEAC) (mM).

#### *Método FRAP - poder de redução do ferro*

Os ensaios foram realizados de acordo com o método proposto por Benzie e Strain (1996), com modificações de Arnous et al. (2002). O

método FRAP baseia-se no poder de redução do complexo férrico  $\text{Fe}^{3+}$ -2,4,6-tripiridil-s-triazina por compostos antioxidantes. Os resultados foram expressos em equivalente ao Trolox (TEAC) (mM).

### **Análises Cromatográficas**

As análises cromatográficas foram realizadas utilizando um equipamento de cromatografia líquida Shimadzu (Kyoto, Japan), equipado com um degaseificador a vácuo (DGU-20A<sub>5</sub>), sistema quaternário de bombas (LC-20AT), um detector de arranjo de diodo (DAD) SPD-M20A e um injetor manual com capacidade de 20  $\mu\text{L}$ . O software utilizado para controlar o sistema gradiente, o detector DAD e para aquisição dos dados foi *LC Solution*, com comunicador modelo CBM-20A. A fase estacionária era composta de uma coluna em fase reversa C18 (4,6 mm x 250 mm, 5  $\mu\text{m}$  de tamanho de partícula) Shimadzu (Kyoto, Japan). Para anteceder a coluna analítica foi usada uma coluna de guarda C18 (4,6 mm x 12,5 mm, 5  $\mu\text{m}$  de tamanho de partícula) (Shimadzu, Japan), a fim de evitar que resíduos não solúveis da amostra contaminassem a coluna. A temperatura ambiente foi controlada e mantida em  $20 \pm 1$  °C.

### *Determinação de compostos fenólicos flavonóides e não-flavonóides*

Os ácidos hidroxibenzóicos (ácidos gálico, protocateico, vanílico, siríngico e elágico) foram determinados através de metodologia descrita por Burin et al. (2011). Como solvente para fase móvel A foi utilizado  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{COOH}$  (98:2 v/v) e solvente para a fase móvel B foi composto de 20 % do solvente A com 80 % de  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Os compostos fenólicos foram eluídos com três estágios de gradiente linear: 0-30 % solvente B

por 35 minutos, de 30-50 % de B por 5 minutos, 50-100 % de B durante 15 minutos, e retornando em 0 % de solvente B durante 15 minutos. O fluxo utilizado foi  $1,2 \text{ mL min}^{-1}$ . Os compostos foram quantificados em 280nm.

Os demais compostos fenólicos (tirosol, catequina, epicatequina, ácido cafeico, ácido ferúlico, ácido *p*-cumárico, ácido *trans*-caftárico, campferol, miricetina, quercetina e *trans*-resveratrol) foram quantificados de acordo com Cadahía et al. (2009) com modificações. Como solvente para fase móvel A utilizou-se  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{COOH}$  (98:2 v/v) e como solvente para fase móvel B  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{CH}_3\text{CN}$  (58:2:40 v/v/v). A eluição foi realizada através de gradiente linear: 0-80 % solvente B por 55 minutos, de 80-90 % de B por 15 minutos, de 90-100 % de B por 20 minutos, retornando em 0 % de solvente B durante 10 minutos. O fluxo utilizado foi de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . A quantificação dos compostos tirosol, catequina e epicatequina foi realizada em 280 nm, compostos da classe dos ácidos hidroxicinâmicos (cafeico, caftárico, *p*-cumárico e ferúlico) foram quantificados em 320 nm, os compostos flavonóis (miricetina, quercetina e campferol) foram quantificados em 360 nm e o *trans*-resveratrol foi quantificado em 306 nm.

### *Determinação de Ácidos Orgânicos*

Os ácidos orgânicos (tartárico, málico, succínico, láctico, cítrico) foram determinados de acordo com método descrito por Escobal et al. (1998). A separação cromatográfica foi realizada por eluição isocrática. A fase móvel consistiu de água ultra pura (Milli-Q) acidificada com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1,2 % v/v) com pH de 2,4. O fluxo do eluente foi de  $0,7 \text{ mL min}^{-1}$  e o tempo de corrida cromatográfica foi de 40 minutos. A detecção

foi realizada em 212 nm e a concentração dos ácidos orgânicos foi expressa em g L<sup>-1</sup>.

### **2.2.2 Evolução dos vinhos Goethe durante armazenamento em garrafa sob duas condições distintas**

As amostras de vinhos Goethe G1 e G5 foram avaliadas ao longo do tempo de guarda de 10 meses em garrafa sob duas condições distintas de armazenamento.

- *Condição M:* as amostras de vinho Goethe codificadas como G1M e G5M foram armazenadas em condições semelhantes às encontradas pelos consumidores em mercado. As amostras foram mantidas em temperatura ambiente ( $25 \pm 3^\circ\text{C}$ ), as garrafas permaneceram em posição vertical sem contato do vinho com a rolha, os vinhos foram expostos à luz fluorescente (2500 lumens) com uma distância aproximada de 1,5 metros durante 12 horas por dia.
- *Condição C:* as amostras de vinho Goethe codificadas como G1C e G5C foram armazenadas em condições controladas. As amostras foram mantidas em temperatura controlada ( $15 \pm 1^\circ\text{C}$ ), as garrafas permaneceram em posição horizontal, onde a rolha permaneceu em contato com o vinho. As garrafas foram mantidas ao abrigo da luz.

As amostras G1M, G1C, G5M e G5C foram analisadas em intervalos de 2 meses durante 10 meses de guarda em garrafa. Foram realizadas análises de caracterização do conteúdo fenólico como determinação de polifenóis totais e *orto*-difênóis, atividade antioxidante pelo método ABTS e determinação de compostos fenólicos individuais (catequina, epicatequina, tirosol, ácidos cafeico, *p*-cumárico, ferúlico, caftarico, gálico, vanílico, siríngico, protocateico, elágico, quercetina, miricetina, campferol e *trans*-resveratrol) por cromatografia líquida de acordo com os métodos descritos no item 2.2.1.

### **Índice de Escurecimento**

O índice de escurecimento foi determinado através de medidas diretas de absorbância das amostras de vinhos brancos em 420 nm em cubeta de quartzo (10 mm) utilizando um espectrofotômetro UV-VIS (Hitachi U 2010, CA, USA) a cada 2 meses durante o armazenamento nas diferentes condições ao longo de 10 meses (LERMA et al., 2010).

### **2.2.3 Análise Estatística**

O programa Statistica versão 8.0 (2007) (Statsoft, Inc. Tulsa, OK) foi utilizado para realizar as análises de variância (ANOVA) dos resultados obtidos, cálculo dos valores médios, desvio padrão e teste TUKEY HSD ( $p < 0,05$ ). A análise de correlação foi utilizada para correlacionar os dados obtidos na caracterização fenólica e atividade antioxidante, na caracterização dos vinhos e também após o tempo de

guarda de dez meses sob duas condições distintas. A análise de componentes principais (ACP) foi realizada para avaliar a influência das condições de armazenamento sobre a composição química dos vinhos.

### **3 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

#### **3.1 Caracterização dos vinhos Goethe**

##### **3.1.1 Parâmetros enológicos clássicos**

Os resultados das análises físico-químicas clássicas para as amostras de vinho Goethe estão apresentados na Tabela 2.1. Todas as amostras analisadas apresentaram teor alcoólico dentro dos valores preconizados pela Legislação Brasileira (mínimo de 8,6 % e máximo de 14 %) (BRASIL, 1988), em relação a este parâmetro, somente as amostras G3 e G5 não apresentaram diferenças significativas ( $p < 0,05$ ). Os valores de pH para os vinhos analisados variaram entre 3,06 e 3,71, com um pH médio de 3,29, e estão de acordo com outras pesquisas realizadas com vinhos brancos de diferentes variedades *Vitis vinifera* (HERJAVEC et al., 2007; LEE; RENNAKER, 2007).

A acidez do vinho é importante para garantir estabilidade de cor, características sensoriais e também estabilidade microbiológica, dessa maneira, uma diminuição acentuada da acidez no vinho pode provocar alterações de brilho, aroma e gosto, além disso, o vinho se torna um meio muito mais frágil e susceptível à contaminações (FLANZY, 2000). Embora seja parte integrante da acidez total, a acidez volátil é



considerada separadamente, apesar de quantitativamente representar uma pequena fração. A acidez volátil é diretamente relacionada à qualidade do vinho, e consiste nas formas livres e combinadas de ácidos voláteis (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006). A Legislação Brasileira determina um limite máximo de 20 meq L<sup>-1</sup>, equivalente a aproximadamente 1,2 g L<sup>-1</sup> de ácido acético. Conforme dados os obtidos na Tabela 2.1, todas as amostras analisadas apresentaram valores de acidez volátil abaixo do limite máximo preconizado (BRASIL, 1988).

**Tabela 2.1** Parâmetros enológicos clássicos e caracterização do conteúdo fenólico determinados para os vinhos Goethe produzidos no Estado de Santa Catarina, safra 2010.

	<i>Amostras</i>				
	G1	G2	G3	G4	G5
Teor alcoólico (%)	8,90 <sup>b</sup> ±0,23	11,65 <sup>c</sup> ±0,17	9,20 <sup>a</sup> ±0,11	9,90 <sup>d</sup> ±0,28	9,40 <sup>a</sup> ±0,16
pH	3,23 <sup>a</sup> ±0,08	3,26 <sup>b</sup> ±0,03	3,18 <sup>c</sup> ±0,10	3,71 <sup>d</sup> ±0,07	3,06 <sup>e</sup> ±0,02
Acidez Volátil (g L <sup>-1</sup> )	0,048 <sup>ac</sup> ±0,01	0,093 <sup>b</sup> ±0,02	0,065 <sup>a</sup> ±0,02	0,064 <sup>a</sup> ±0,01	0,032 <sup>c</sup> ±0,01
PT	346,73 <sup>a</sup> ±1,39	403,09 <sup>b</sup> ±0,52	347,64 <sup>a</sup> ±1,89	277,64 <sup>c</sup> ±1,05	420,36 <sup>d</sup> ±1,40
PP	317,29 <sup>a</sup> ±0,94	358,92 <sup>b</sup> ±0,73	290,10 <sup>c</sup> ±0,54	233,73 <sup>d</sup> ±1,30	365,22 <sup>b</sup> ±1,91
PNP	29,44 <sup>a</sup> ±0,68	44,17 <sup>b</sup> ±0,38	57,54 <sup>c</sup> ±0,83	43,91 <sup>b</sup> ±0,45	55,14 <sup>c</sup> ±0,28
OD	64,41 <sup>a</sup> ±0,99	59,99 <sup>a</sup> ±1,90	87,04 <sup>b</sup> ±0,33	45,97 <sup>c</sup> ±0,95	65,24 <sup>a</sup> ±0,62
ET	35,44 <sup>a</sup> ±0,73	48,39 <sup>b</sup> ±0,29	41,78 <sup>c</sup> ±0,46	27,36 <sup>d</sup> ±0,15	42,34 <sup>c</sup> ±0,29
FLV	78,63 <sup>a</sup> ±0,50	84,59 <sup>a</sup> ±0,25	59,72 <sup>a</sup> ±1,35	55,26 <sup>a</sup> ±0,68	62,25 <sup>a</sup> ±1,30

PT: polifenóis totais (mg L<sup>-1</sup> de ácido gálico); PP: polifenóis polimerizados (mg L<sup>-1</sup> de catequina); PNP: polifenóis não-polymerizado (mg L<sup>-1</sup> de catequina); OD: ortodifenóis (mg L<sup>-1</sup> de catequina); ET: éster tartárico (mg L<sup>-1</sup> de ácido cafeico); FLV: flavonol (mg L<sup>-1</sup> de quercetina); Valores não distribuídos com mesma letra (linha) são significativamente diferentes (p≤0,05) (teste de Tukey).

### 3.1.2 Caracterização do conteúdo fenólico

As análises espectrofotométricas de conteúdo de polifenóis totais, polifenóis polimerizados e não polimerizados, *o*-difênóis e estimativa do conteúdo fenólico para as amostras de vinhos Goethe estão apresentadas na Tabela 2.1. O índice de polifenóis totais nas amostras de vinhos analisadas variou entre 277,64 e 420,36 mg L<sup>-1</sup> GAE, e esses valores estão de acordo com outros trabalhos realizados com vinhos brancos de diferentes variedades de uvas (PÉREZ-MAGARIÑO; GONZÁLEZ-SAN JOSÉ, 2001; PSARRA et al., 2002; MAKRIS et al., 2003; RECAMALES et al., 2006). Paixão et al. (2007) encontraram uma faixa para o conteúdo de polifenóis totais de 282 a 434 mg L<sup>-1</sup> GAE para vinhos brancos produzidos com 12 variedades distintas de uvas. Em pesquisa realizada com vinhos brancos de 17 variedades, Villaño et al. (2004) encontraram um índice de polifenóis totais entre 70 e 407 mg L<sup>-1</sup> GAE e Vrček et al. (2011) encontraram valores de polifenóis totais variando de 167 a 347 mg L<sup>-1</sup> GAE para vinhos brancos produzidos na Croácia.

O conteúdo de polifenóis totais foi significativamente maior para a amostra de vinho G5 (420,36 mg L<sup>-1</sup> GAE). Os níveis de compostos fenólicos em vinhos são altamente variáveis devido às diferenças tanto nas variedades das uvas como também devido às diferenças no processamento. O conteúdo fenólico em vinho branco é muito menor do que em vinho tinto, pois enquanto o último é produzido pela fermentação do suco da uva com a presença da casca e das sementes, o vinho branco é produzido pela rápida prensagem e separação do suco dos sólidos da uva (KATALINIĆ et al., 2004). Durante a vinificação e a partir do momento em que é engarrafado, no vinho ocorrem reações que

provocam mudanças na sua composição como a polimerização de alguns compostos (FLANZY, 2000). As amostras de vinhos Goethe avaliadas neste trabalho apresentaram um conteúdo de polifenóis não polimerizados na faixa de 29,44 a 57,54 mg L<sup>-1</sup>.

Os *o*-difenóis são os compostos mais susceptíveis à oxidação em vinhos e responsáveis pelo escurecimento principalmente no caso de vinhos brancos, esses compostos são oxidados a *o*-quinonas que podem polimerizar e condensar com outros compostos, incluindo compostos não fenólicos, e formar pigmentos escuros (LI; GUO; WANG, 2008). Para os vinhos analisados o conteúdo de *o*-difenóis variou de 45,97 a 87,04 mg L<sup>-1</sup>. A oxidação de fenóis é complexa, depende tanto da composição dos compostos fenólicos e dos seus níveis, dentre esses compostos os *o*-difenóis são os mais oxidáveis (LI; GUO; WANG, 2008).

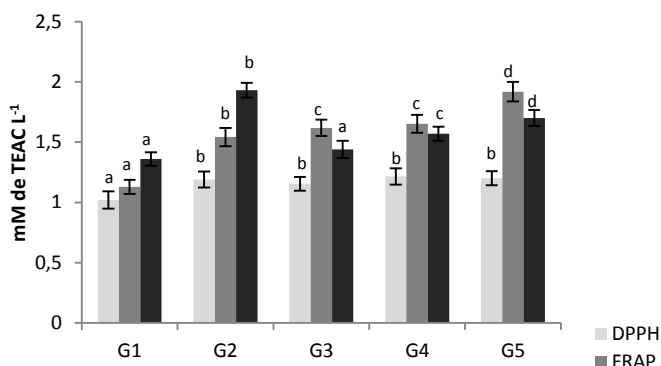
Os ésteres tartáricos em vinhos são principalmente compostos derivados dos ácidos hidroxicinâmicos como ácidos cafeico, caftárico e ferúlico. Um estudo realizado por Fernández-Zurbano et al. (1995), mostrou que embora os ésteres tartáricos apresentem uma baixa correlação com o escurecimento em vinhos brancos, esses compostos podem dar início ao processo de escurecimento e participar na polimerização com outros compostos como catequina e epicatequina. Como foi possível observar, as amostras de vinhos Goethe analisadas não apresentaram diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) para o conteúdo de flavonóis totais.

As concentrações de compostos flavonóides e não-flavonóides podem variar consideravelmente nos vinhos dependendo da variedade da uva, dos fatores ambientais do vinhedo e das técnicas empregadas

durante o processo de vinificação (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009).

### 3.1.3 Atividade antioxidante

Os resultados das análises para atividade antioxidante obtidos por DPPH, ABTS e FRAP estão apresentados na Figura 2.1. Os radicais ABTS e DPPH são estáveis compostos cromógenos e mais utilizados para medir a atividade antioxidante de materiais biológicos (LI et al., 2009). A determinação da atividade antioxidante total ou capacidade antioxidante equivalente em Trolox avalia o potencial antioxidante da amostra investigada comparando-a com uma solução padrão de Trolox (RICE-EVANS; MILLER; PAGANGA, 1996).



**Figura 2.1** Atividade antioxidante pelos métodos DPPH, FRAP e ABTS para as amostras de vinhos Goethe produzidos em Santa Catarina, safra 2010. Colunas com letras diferentes indicam diferenças significativas entre as amostras ( $p \leq 0,05$ ) (teste de Tukey).

Os valores encontrados para a atividade antioxidante para as amostras de vinho Goethe foram maiores do que os valores reportados por Psarra et al. (2002) para vinhos de diferentes variedade de uva brancas gregas (0,47 a 0,60 mM TEAC L<sup>-1</sup>). Saura-Calixto e Díaz-Rubio (2007) encontraram valores entre 0,53 e 1,26 mM TEAC L<sup>-1</sup> em variedades da Região de La Mancha (DO) na Espanha.

Quirós, Lage-Yusty e López-Hernández, (2009), avaliaram atividade antioxidante de vinhos brancos espanhóis pelo método DPPH e encontraram valores entre 0,77 e 2,01 mM TEACL<sup>-1</sup>, esses valores estão de acordo com os valores encontrados para os vinhos analisados neste trabalho.

Entre os métodos que são utilizados para avaliar o poder de sequestro de radicais livres, o método ABTS apresentou maiores valores quando comparado com DPPH. De Beer et al. (2003), Oliveira et al. (2008) e Li et al. (2009) avaliaram a atividade antioxidante de diferentes vinhos e também observaram que o método ABTS apresentou maiores resultados do que o método DPPH, os autores encontraram uma correlação positiva entre esses dois métodos. O DPPH é um radical livre solúvel em solução alcoólica, já o radical ABTS é solúvel também em água, esse radical pode estar dissolvido em meio aquoso e orgânico, dessa maneira a atividade antioxidante pode ser medida em meio hidrofílico ou lipofílico dependendo da natureza da amostra. Em contraste o radical DPPH pode somente ser dissolvido em meio orgânico, especialmente etanol, sendo uma importante limitação para esse método. Os radicais ABTS são mais reativos do que os radicais DPPH (GÜLÇİN, 2010). As variações nos valores para a atividade

antioxidante estão relacionadas com as diferentes práticas enológicas e condições de vinificação (OLIVEIRA et al., 2008).

Neste trabalho a atividade antioxidante determinada pelo método FRAP apresentou os valores mais altos, variando entre 1,13 a 1,92 mM TEAC L<sup>-1</sup>. O método FRAP avalia poder de redução do íon férrico pelos compostos antioxidantes, nesse método a cor amarelada da solução torna-se verde-azulada de acordo com o poder antioxidante dos compostos avaliados. A capacidade redutora de um composto pode servir como um bom indicador da sua atividade antioxidante. A propriedade de poder de redução indica que o composto antioxidante é um doador de elétrons e pode reduzir os intermediários oxidados do processo de peroxidação lipídica (GÜLÇİN, 2010). Rivero-Pérez et al. (2008) avaliaram a atividade antioxidante de vinhos espanhóis por diferentes métodos e encontraram os maiores resultados para o método FRAP.

Entre os vinhos analisados a amostra G5 foi a que apresentou maior atividade antioxidante (1,92 mM TEAC L<sup>-1</sup>), que pode estar relacionada com o maior índice de conteúdo fenólico encontrado para esta amostra. O conteúdo fenólico foi significativamente correlacionado com a atividade antioxidante pelo método FRAP. Fernández-Pachón et al. (2004) verificaram uma alta correlação entre o conteúdo fenólico total e a atividade antioxidante.

### **3.1.4 Determinação de compostos individuais por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – (CLAE)**

Através da análise cromatográfica (CLAE) com detector de arranjo de diodos (DAD) foi avaliada a presença e concentração de 16 compostos fenólicos individuais nos vinhos brancos Goethe, os compostos fenólicos quantificados foram: ácidos gálico, vanílico, siríngico, elágico, protocateico, *trans*-caftárico, cafeico, *p*-cumárico, ferúlico, *trans*-resveratrol, quercetina, catequina, epicatequina e tirosol. Os compostos flavonóis miricetina e campferol não foram detectados nas amostras para o limite de detecção utilizado. A Tabela 2.2 apresenta o conteúdo de compostos fenólicos individuais e ácidos orgânicos para as amostras avaliadas.



**Tabela 2.2** Compostos fenólicos individuais (mg L<sup>-1</sup>) e ácidos orgânicos (g L<sup>-1</sup>) determinados por CLAE-DAD para as amostras de vinhos Goethe produzidas no Estado de Santa Catarina, safra 2010.

<i>Compostos Fenólicos Individuais</i>	<i>Amostras</i>				
	G1	G2	G3	G4	G5
Gálico	0,85 <sup>a</sup> ±0,01	0,80 <sup>b</sup> ±0,01	1,26 <sup>c</sup> ±0,03	0,89 <sup>a</sup> ±0,02	2,00 <sup>e</sup> ±0,06
Vanílico	1,05 <sup>a</sup> ±0,04	0,54 <sup>b</sup> ±0,02	0,88 <sup>c</sup> ±0,01	2,04 <sup>d</sup> ±0,11	2,21 <sup>e</sup> ±0,13
Siringico	0,19 <sup>a</sup> ±0,01	0,19 <sup>a</sup> ±0,01	0,21 <sup>a</sup> ±0,01	0,26 <sup>b</sup> ±0,05	0,45 <sup>c</sup> ±0,08
Protocateico	2,66 <sup>a</sup> ±0,14	1,48 <sup>b</sup> ±0,08	3,70 <sup>c</sup> ±0,12	0,84 <sup>d</sup> ±0,01	2,33 <sup>e</sup> ±0,10
Elágico	0,16 <sup>a</sup> ±0,01	0,52 <sup>b</sup> ±0,12	0,06 <sup>c</sup> ±0,01	0,04 <sup>c</sup> ±0,01	0,16 <sup>a</sup> ±0,01
Caféico	2,18 <sup>a</sup> ±0,02	2,20 <sup>a</sup> ±0,01	2,78 <sup>b</sup> ±0,10	2,29 <sup>a</sup> ±0,04	4,98 <sup>c</sup> ±0,12
<i>trans</i> -Cafáirico	43,50 <sup>a</sup> ±0,13	42,63 <sup>b</sup> ±0,19	52,31 <sup>c</sup> ±0,05	44,10 <sup>d</sup> ±0,06	44,28 <sup>d</sup> ±0,13
<i>p</i> -Cumárico	0,27 <sup>a</sup> ±0,01	0,25 <sup>a</sup> ±0,01	0,45 <sup>bc</sup> ±0,02	0,41 <sup>b</sup> ±0,01	0,46 <sup>c</sup> ±0,01
Ferulico	0,22 <sup>a</sup> ±0,01	0,23 <sup>a</sup> ±0,02	0,34 <sup>b</sup> ±0,01	0,20 <sup>a</sup> ±0,01	0,33 <sup>b</sup> ±0,01
Tirosol	1,18 <sup>a</sup> ±0,03	1,16 <sup>a</sup> ±0,02	1,08 <sup>a</sup> ±0,03	2,43 <sup>b</sup> ±0,01	1,22 <sup>a</sup> ±0,10
(+)-Catequina	18,90 <sup>a</sup> ±0,10	20,07 <sup>b</sup> ±0,01	28,09 <sup>c</sup> ±0,32	21,24 <sup>d</sup> ±0,19	22,28 <sup>c</sup> ±0,01
(-)-Epicatequina	3,11 <sup>ab</sup> ±0,14	2,68 <sup>a</sup> ±0,11	3,19 <sup>ab</sup> ±0,20	3,71 <sup>bc</sup> ±0,01	4,35 <sup>c</sup> ±0,28
<i>trans</i> -Resveratrol	0,071 <sup>a</sup> ±0,002	0,064 <sup>b</sup> ±0,001	0,158 <sup>c</sup> ±0,008	0,072 <sup>a</sup> ±0,005	0,287 <sup>d</sup> ±0,006
Quercetina	0,06 <sup>a</sup> ±0,001	0,13 <sup>b</sup> ±0,003	0,14 <sup>b</sup> ±0,005	0,29 <sup>c</sup> ±0,008	0,29 <sup>c</sup> ±0,007
Campferol	nd	nd	nd	nd	nd
Miricetina	nd	nd	nd	nd	nd

Continuação Tabela 2.2

<i>Ácidos orgânicos</i>	G1	G2	G3	G4	G5
Tartárico	0,20 <sup>a</sup> ±0,01	0,20 <sup>a</sup> ±0,03	0,28 <sup>b</sup> ±0,02	0,39 <sup>c</sup> ±0,01	0,21 <sup>a</sup> ±0,01
Málico	0,70 <sup>a</sup> ±0,09	0,68 <sup>b</sup> ±0,02	0,31 <sup>c</sup> ±0,01	0,24 <sup>d</sup> ±0,01	0,03 <sup>e</sup> ±0,01
Láctico	0,04 <sup>a</sup> ±0,01	0,03 <sup>b</sup> ±0,01	0,04 <sup>a</sup> ±0,01	0,01 <sup>c</sup> ±0,01	0,26 <sup>d</sup> ±0,02
Cítrico	nd	0,02 <sup>b</sup> ±0,01	0,02 <sup>b</sup> ±0,01	0,01 <sup>c</sup> ±0,01	nd
Succínico	0,08 <sup>a</sup> ±0,01	0,08 <sup>b</sup> ±0,01	0,10 <sup>c</sup> ±0,02	0,02 <sup>d</sup> ±0,01	0,04 <sup>e</sup> ±0,01

Valores não distribuídos com mesma letra (linha) são significativamente diferentes ( $p \leq 0,05$ ) (teste de Tukey).

A concentração de compostos fenólicos no vinho está intimamente relacionada com as práticas de vinificação como prensagem e maceração, essas práticas afetam a extração de compostos da uva para o mosto (OLIVEIRA et al., 2011).

O conteúdo de compostos individuais encontrados neste trabalho está de acordo com estudos realizados com vinhos brancos provenientes de países como Espanha e Grécia (DARIAS-MARTÍN; DÍAZ-GOZÁLEZ; DÍAZ-ROMERO, 2004; HERNANZ et al., 2009; KALLITHRAKA; SALACHA; TZOUROU, 2009) As concentrações encontradas para alguns compostos como ácidos protocateico, vanílico e cafeico, catequina e epicatequina, foram superiores aos resultados reportados por Castellari et al. (2002) para vinhos brancos das variedades Chardonnay, Albana e Sauvignon Blanc provenientes da Itália, Herjavec et al. (2007) para vinhos brancos das variedades Chardonnay e Sauvignon Blanc provenientes da Croácia e Minussi et al. (2003) para vinhos brancos brasileiros de diferentes variedades. O conteúdo de *trans*-resveratrol nas amostras analisadas foi superior aos valores encontrados por Gerogiannaki-Christopoulou et al. (2006) em vinhos gregos de diversas variedades de uvas brancas.

Dentre os compostos fenólicos quantificados nos vinhos brancos Goethe, o ácido caftárico foi o composto fenólico predominante em todas as amostras, seguido de catequina, epicatequina e ácido cafeico.

Diversos estudos apontam o ácido caftárico como composto majoritário de vinhos brancos. Os ácidos hidroxicinâmicos, especialmente ácido cafeico e caftárico, estão presentes em maior concentração em mostos e vinhos brancos, esses compostos são os melhores substratos para enzima polifenoloxidase iniciando as reações

de oxidação e levando ao escurecimento. Os ácidos hidroxicinâmicos estão presentes em sua maioria na forma esterificada com ácido tartárico, dessa maneira são encontrados em menor quantidade na sua forma livre (DARÍAS-MARTÍN et al., 2000; BADERSCHNEIDER; WINTERHALTER, 2001; MAKRIS et al., 2003; BOSELLI et al., 2006; GÓMEZ-MÍGUEZ et al., 2007; QUIRÓS; LAGE-YUSTY; LÓPEZ-HERNÁNDEZ, 2009).

A catequina foi o composto flavonóide presente em maior concentração, variando em uma faixa de 18,90 a 28,09 mg L<sup>-1</sup>. A fração dos ésteres cinâmicos como o ácido caftárico e flavanóis como a catequina foram os compostos fenólicos predominantes em vinhos brancos das variedades Pedro Ximenez e Baladi no sul da Espanha (Mayén et al., 1997).

Entre a classe dos ácidos hidroxibenzóicos, o ácido protocateico foi encontrado em maior concentração para as amostras analisadas com exceção da amostra G4 que apresentou maior concentração de ácido vanílico. A concentração de ácido elágico encontrada nas amostras analisadas pode ser justificada devido às reações de condensação do ácido gálico, pois as amostras não foram envelhecidas em barril de carvalho (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009).

O composto *trans*-resveratrol, que pertence à classe dos estilbenos, foi encontrado em todas as amostras analisadas. O *trans*-resveratrol é um eficiente composto antioxidante, com influência no metabolismo de lipídeos e inibe a peroxidação lipídica e agregação plaquetária, essas ações são importantes para a prevenção de doenças como a arteriosclerose (TARKO et al., 2010).

Entre os compostos flavonóis pesquisados, apenas a quercetina foi quantificada, os compostos campferol e miricetina não foram detectados nas amostras no limite de detecção utilizado. O contato com a casca da uva é limitado durante o processo de vinificação tradicional para vinhos brancos, como os flavonóis estão localizados principalmente na casca da uva, a extração desses compostos é reduzida, dessa maneira vinhos brancos apresentam pequenas quantidades ou apenas traços de flavonóis (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009). Em trabalho realizado por Quirós; Lage-Yusty, López-Hernández (2009) a rutina e quercetina foram os flavonóis mais encontrados em vinhos brancos. Resultados de estudos de Hertog et al. (1993) mostraram que o conteúdo total de flavonóis em vinhos brancos variou de 0,5 a 1,5 mg L<sup>-1</sup>.

Quanto aos ácidos orgânicos determinados para as amostras de vinhos Goethe, os ácidos málico e tartárico foram os que apresentaram maior concentração variando de 0,03 a 0,70 e 0,20 a 0,39 g L<sup>-1</sup>, respectivamente. Ácidos orgânicos formam um importante grupo de compostos presentes no vinho, influenciam as características sensoriais como cor, aroma e sabor e também na estabilidade microbiológica do vinho. Em sucos de uva e vinhos os ácidos tartárico e málico são os ácidos predominantes, os ácidos cítrico e succínico estão presentes em menor proporção (MATO; SUÁREZ-LUQUE; HUIDOBRO, 2005).

O ácido tartárico é característico de uvas e vinhos, e pode representar 50 % do total de ácidos orgânicos no mesmo, porém, em alguns casos em vinhos onde não é realizada a fermentação maloláctica o ácido málico pode ser o ácido orgânico majoritário (MATO; SUÁREZ-LUQUE; HUIDOBRO, 2007). O ácido tartárico presente nos vinhos brancos pode sofrer reações de oxidação resultando em ácido

glioxílico, esse composto está envolvido nas reações de polimerização dos flavanóis atuando como uma ponte entre as moléculas. Essas reações formam pigmentos que absorvem na faixa de 420 a 440 nm contribuindo para o escurecimento de vinhos brancos (TOIT et al., 2006).

A acidez define a estrutura e o equilíbrio do vinho e é dependente da concentração de ácidos como tartárico e málico, e em menor escala da concentração de ácidos como cítrico e láctico (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009). O ácido cítrico é encontrado em baixas concentrações na uva e por consequência está presente em pequenas quantidades no vinho (MATO; SUÁREZ-LUQUE; HUIDOBRO, 2007). O ácido cítrico foi encontrado em baixas concentrações nas amostras analisadas, sendo que não foi detectado nas amostras G1 e G5.

### *Análise de correlação*

A análise de correlação entre os resultados obtidos nas análises químicas dos vinhos Goethe produzidos em Santa Catarina mostrou que o conteúdo total de polifenóis apresentou correlação positiva com a atividade antioxidante pelos métodos ABTS e DPPH, sendo significativamente correlacionado com o método FRAP. Uma alta correlação positiva ( $R= 0,84$ ) foi encontrada entre a atividade antioxidante pelos métodos DPPH e ABTS indicando que os dois métodos são relevantes e confiáveis para avaliação da capacidade antioxidante dos vinhos (LI et al., 2009). A atividade antioxidante pelo método ABTS apresentou correlação positiva para a maioria dos

compostos fenólicos quantificados (quercetina, *trans*-resveratrol, ácido cafeico, *p*-cumárico, ferúlico, gálico, vanílico, siringico e epicatequina).

A quercetina foi o composto que apresentou a maior correlação com a atividade antioxidante ( $R = 0,84$ ), sendo correlacionada positivamente também com os métodos DPPH e FRAP. Características da estrutura química da quercetina como a substituição *orto*-dihidroxí no anel B que confere estabilidade ao radical e permite o deslocamento de elétrons, a dupla ligação 2,3 conjugada com a função cetona no anel C facilitando o deslocamento de elétrons do anel B e grupos hidroxilas (OH) livres são fundamentais para o alto potencial antioxidante desse composto (VILLANO et al., 2005; MAKRIS; KALLITHRAKA; KEFALAS, 2006).

Altas correlações positivas entre a quercetina e a atividade antioxidante também foram encontradas por Roussis et al. (2008), Quirós, Lage-Yusty e López-Hernández (2009), Tabart et al. (2009) e Anastasiadi et al. (2010).

O ácido caftárico, presente em maior quantidade em todas as amostras avaliadas não apresentou correlação significativa com a atividade antioxidante, esse resultado também foi observado por Quirós, Lage-Yusty e López-Hernández (2009).

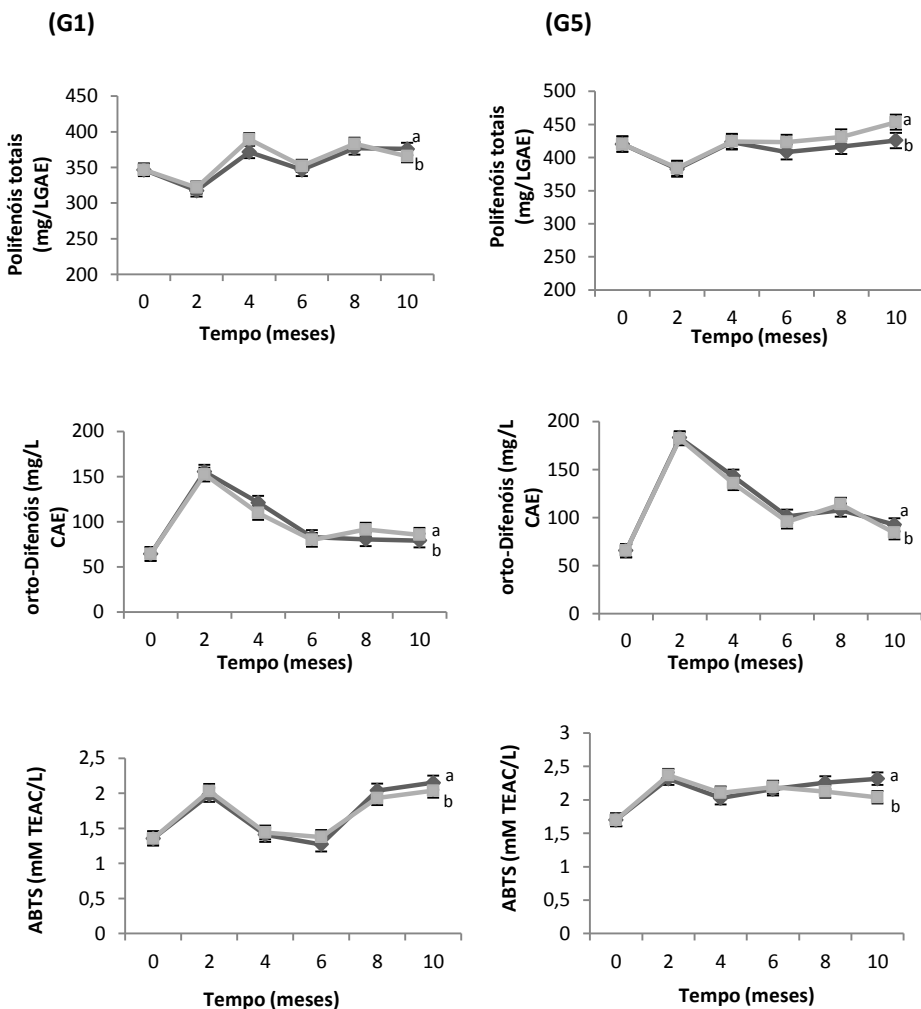
## **3.2 Evolução dos vinhos Goethe durante armazenamento em garrafa sob duas condições distintas**

### **3.2.1 Caracterização do conteúdo fenólico e atividade antioxidante**

Considerando os resultados das análises observados para a caracterização dos vinhos Goethe, as amostras G1 e G5 foram selecionadas para as análises durante o tempo de guarda. Essas amostras foram armazenadas em duas condições distintas e avaliadas ao longo de 10 meses de guarda em garrafa. As amostras que ficaram armazenadas sob temperatura ambiente, na posição vertical e expostas à luz foram codificadas como G1M e G5M, e as amostra armazenadas em temperatura controlada de 15 °C, na posição horizontal e ao abrigo da luz foram codificadas como G1C e G5C.

Foram avaliadas a evolução do conteúdo de polifenóis totais, *o*-difenóis, atividade antioxidante, índice de escurecimento (absorbância em 420 nm) e compostos fenólicos individuais por CLAE-DAD. As análises foram realizadas em intervalos de 2 meses. A Figura 2.2 apresenta a evolução do conteúdo fenólico total, *o*-difenóis e atividade antioxidante pelo método ABTS para as amostras G1 e G5 nas duas condições de armazenamento.





**Figura 2.2** Evolução polifenóis totais, *o*-difenóis e atividade antioxidante (ABTS) para amostra G1(esquerda) e G5 (direita) nas duas condições de armazenamento. Valores não distribuídos com mesma letra são significativamente diferentes ( $p \leq 0,05$ ) (teste de Tukey).

Foi possível observar um aumento significativo ( $p<0,05$ ) do conteúdo de polifenóis totais para as amostras de vinhos analisadas com exceção da amostra G5M. A flutuação na concentração dos compostos fenólicos durante o tempo de guarda (10 meses) pode ser atribuída às constantes reações de polimerização, condensação e hidrólise que ocorrem entre os compostos durante o envelhecimento. A diminuição de alguns componentes pode ocorrer devido à formação de novos compostos, entretanto, esses novos compostos formados podem sofrer reações de hidrólise dando origem a diversos compostos monoméricos. Essas reações são dependentes da temperatura em que os vinhos são armazenados (ORTEGA et al., 2003).

A atividade antioxidante também aumentou com o tempo de envelhecimento, sendo significativamente maior ( $p<0,05$ ) nas amostras que ficaram armazenadas na condição M (temperatura ambiente, posição vertical e expostas à luz). A maior temperatura pode promover a polimerização dos compostos fenólicos progressivamente. Esses compostos polimerizados podem apresentar uma maior capacidade de seqüestro de radicais livres, aumentando assim a capacidade antioxidante (BRAVO, 1998; OLIVEIRA et al., 2008). Em trabalho realizado por Oliveira et al. (2008), com amostras de vinho branco submetidas à diferentes temperaturas, a atividade antioxidante foi maior nas amostras armazenadas sob temperatura mais alta. Larrauri et al. (1999) e Roussis et al. (2008) também observaram que vinhos envelhecidos apresentam maior capacidade para seqüestrar radicais livres do que vinhos jovens.

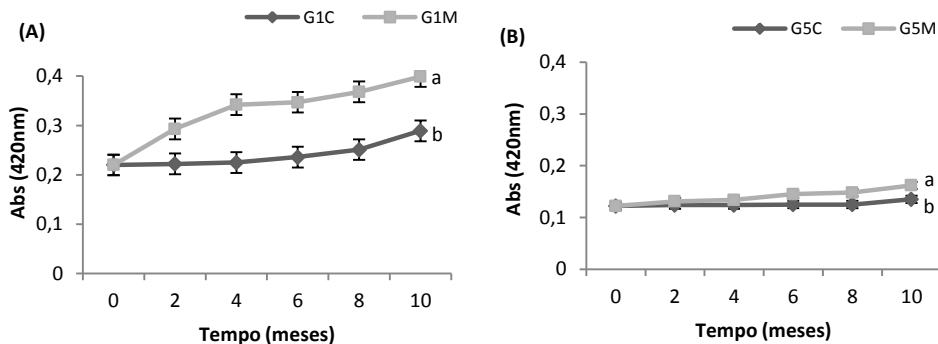
O conteúdo de polifenóis totais apresentou uma correlação positiva significativa com a atividade antioxidante após o tempo de

guarda (10 meses), indicando que a polimerização desses compostos aumentou a capacidade de sequestro de radicais livres. Kallithraka, Salacha, e Tzourou (2009) também observaram um aumento na atividade antioxidante durante o armazenamento de vinhos por 9 meses, esse aumento foi relacionado com o maior poder de sequestro de radicais livres para os produtos formados nas reações de polimerização e condensação. Correlação positivamente significativa após o envelhecimento também foi encontrada por Alén-Ruiz et al. (2009).

Neste estudo foi possível observar um aumento significativo no conteúdo total de *o*-difenóis, o que pode ser atribuído ao aumento no conteúdo de alguns compostos individuais como quercetina e ácido gálico. O grupo de compostos *o*-difenóis abrange uma grande variedade de compostos como ácidos hidroxibenzóicos, ácidos hidroxicinâmicos e seus derivados, flavonóis entre outros, esses compostos possuem diferentes comportamento ao longo do envelhecimento, dessa maneira é difícil estabelecer uma relação direta entre as diferenças no conteúdo total desses compostos ao longo do tempo (MONAGAS et al., 2006).

### 3.2.2 Índice de Escurecimento

A absorbância em 420 nm ( $A_{420}$ ) é utilizada como um indicador do grau de escurecimento de um vinho branco durante o armazenamento e envelhecimento. A Figura 2.3 apresenta a evolução da  $A_{420}$  das amostras de vinho Goethe durante o tempo de guarda em garrafa (10 meses).



**Figura 2.3** Evolução da absorbância em 420 nm para as amostras G1 (A) e G5 (B) para as diferentes condições de armazenamento. Valores não distribuídos com mesma letra são significativamente diferentes ( $p \leq 0,05$ ) (teste de Tukey).

Tradicionalmente, o escurecimento é medido através da absorbância em 420 nm ( $A_{420}$ ) da amostra a ser avaliada. Essa medida da absorbância é comumente considerada um eficiente índice do escurecimento tanto enzimático quanto não enzimático (CILLIERS; SINGLETON, 1991; MAYÉN et al., 1997; BARÓN et al., 2000). Ferreira et al. (1997) estabeleceram diferentes níveis para o escurecimento baseando-se na  $A_{420}$ : leve (absorbância menor que 0,2), moderado (entre 0,2 e 0,5) e intenso (maior que 0,5), essa classificação também foi utilizada por Fernández-Zurbano et al. (1998) para análise do escurecimento em vinhos brancos espanhóis. Considerando essas categorias, os vinhos avaliados neste trabalho após o tempo de guarda de dez meses se enquadram em duas categorias distintas, a amostra G1 apresentou um escurecimento mais pronunciado considerado nível moderado, já a amostra G5 apresentou menores valores de  $A_{420}$ , apresentando um escurecimento considerado leve.

As amostras avaliadas apresentaram diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) entre os valores iniciais e finais de  $A_{420}$ , é importante observar que as amostras iniciaram o tempo de guarda já com diferentes valores de absorbância em  $A_{420}$ , portanto classificadas em diferentes níveis de escurecimento desde o início do tempo de guarda. As diferenças nas absorbâncias entre as amostras podem ser atribuídas às diferenças no perfil fenólico específico das amostras de vinho analisadas. Ferreira et al. (1997) também encontraram diferentes níveis de escurecimento para vinhos brancos produzidos em Aragón na Espanha.

Em estudo realizado por Singleton, Zaya e Trousdale (1980) os vinhos brancos avaliados apresentaram um valor inicial de  $A_{420}$  variando de 0,110 a 0,190. Ferreira et al. (2003) avaliaram a  $A_{420}$  de diversos vinhos brancos provenientes de diferentes países (Portugal, Espanha, Estados Unidos e França) e encontraram uma ampla faixa para  $A_{420}$  de 0,054 a 0,495. O aumento da absorbância em 420 nm durante o armazenamento também foi observado por Gómez, Martínez e Laencina (1995) e Ortega et al. (2003), nos dois estudos os autores atribuíram esse aumento à produção de pigmentos escuros nos vinhos,

Durante o tempo de guarda houve um aumento significativo da  $A_{420}$ , a amostra G1C apresentou um aumento de 31,36 % na absorbância enquanto que a amostra G1M apresentou um aumento de 81,36 %. Como observado anteriormente, as amostras G5 apresentaram menores valores iniciais de  $A_{420}$ , por consequência apresentaram um menor grau de escurecimento durante o armazenamento, a amostra G5C mostrou um aumento de 10,66 % enquanto que a amostra G5M apresentou um aumento de 32,79 %. Foi possível observar que durante o armazenamento de 10 meses o aumento de  $A_{420}$  foi cerca de 3 vezes

maior para os vinhos armazenados na condição M, (temperatura mais elevada com variações sazonais, posição vertical e exposição à luz) indicando um escurecimento mais acelerado desses vinhos quando comparados com aqueles armazenados em condições controladas de temperatura, posição horizontal e ao abrigo da luz. A produção de compostos escuros e por consequência o escurecimento de vinhos é acelerada com o aumento da temperatura de armazenamento e com a maior incidência de UV/luz visível (CLARK; SCOLLARY, 2003; MAURY; CLARK; SCOLLARY, 2010). Fernández-Zurbano et al. (1998), Barón et al. (2000) e Ortega et al. (2008), também encontraram um aumento significativo na  $A_{420}$  nos vinhos brancos armazenados por um ano, os vinhos armazenados em temperatura mais alta apresentaram um maior grau de escurecimento indicado por maiores valores de  $A_{420}$ .

A amostra G1 que apresentou maior grau de escurecimento contém menor concentração de conteúdo fenólico total. Esse resultado também foi encontrado por Barón et al. (2000). Um maior conteúdo fenólico inicial não resultou em uma diferença na susceptibilidade ao escurecimento entre as amostras analisadas por Mayén et al. (1997).

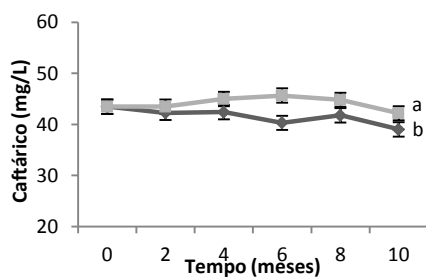
Através da análise de correlação foi possível observar uma correlação positiva entre a concentração de catequina e o escurecimento. Salacha, Kallithraka e Tzourou (2008) também encontraram correlação positiva entre a concentração de flavanol e o desenvolvimento do escurecimento dos vinhos brancos. A capacidade de escurecimento de vinhos brancos depende principalmente da natureza dos seus compostos fenólicos, alguns são rapidamente oxidados principalmente devido à presença do grupo catecol (SIOUMIS et al., 2006). Existe uma alta

correlação entre a concentração de compostos flavanóis no vinho e a sua susceptibilidade ao escurecimento (TOIT et al., 2006).

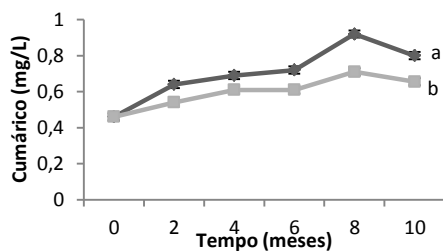
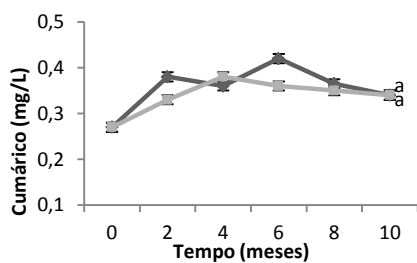
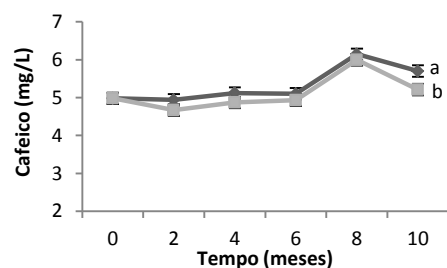
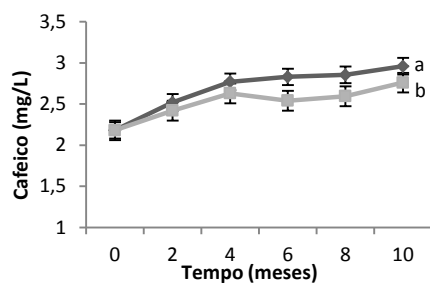
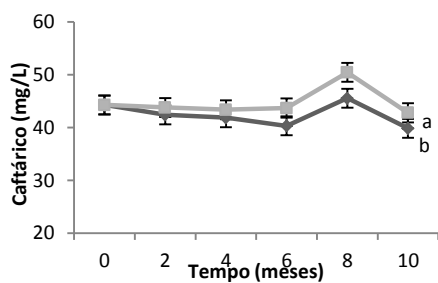
### **3.2.3 Evolução dos compostos fenólicos individuais durante o tempo de guarda em garrafa**

A evolução dos compostos fenólicos individuais determinados através de CLAE-DAD ao longo do tempo de guarda de 10 meses para as amostras de vinho Goethe produzidas em Santa Catarina - safra 2010, nas diferentes condições de armazenamento está representada na Figura 2.4.

(G1)

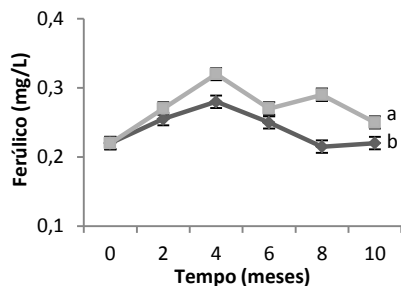


(G5)





(G1)



(G5)

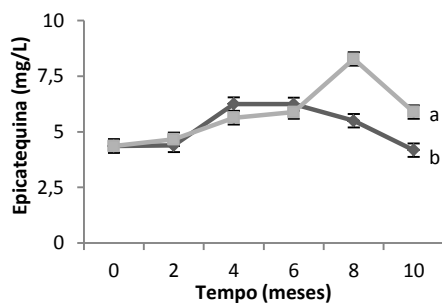
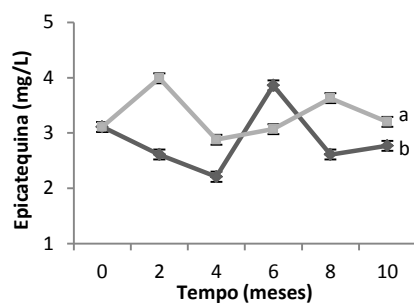
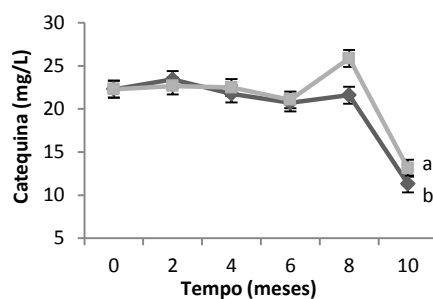
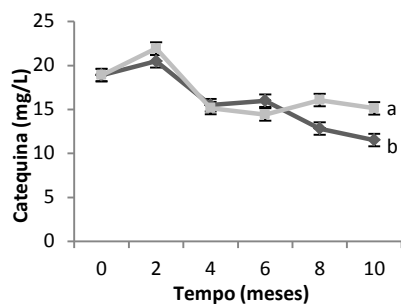
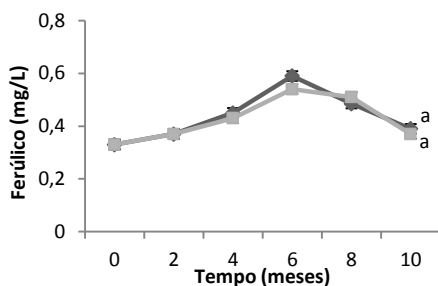
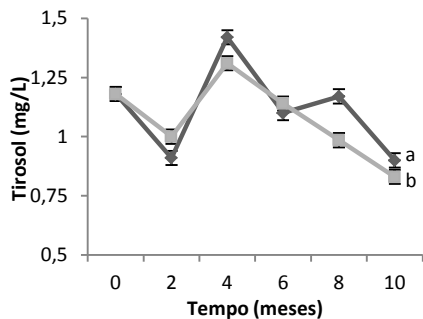


Figura 2.4 continuação...

(G1)



(G5)

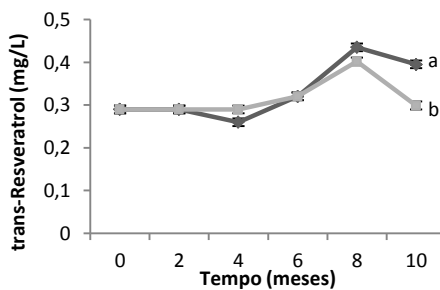
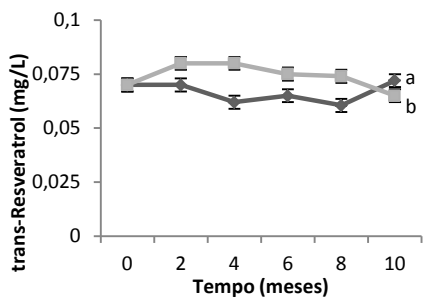
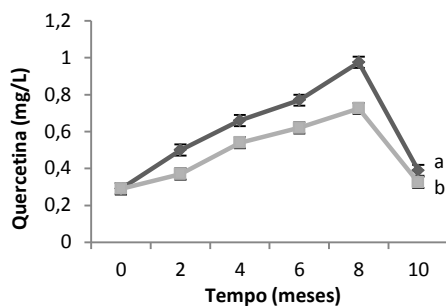
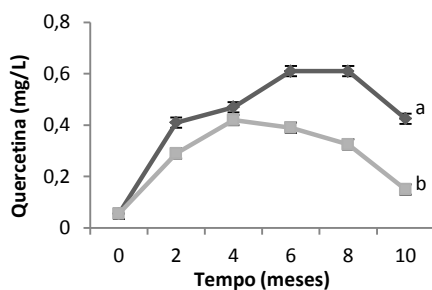
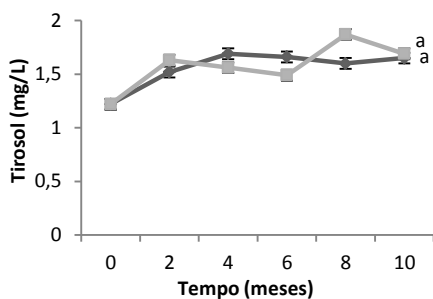


Figura 2.4 continuação...

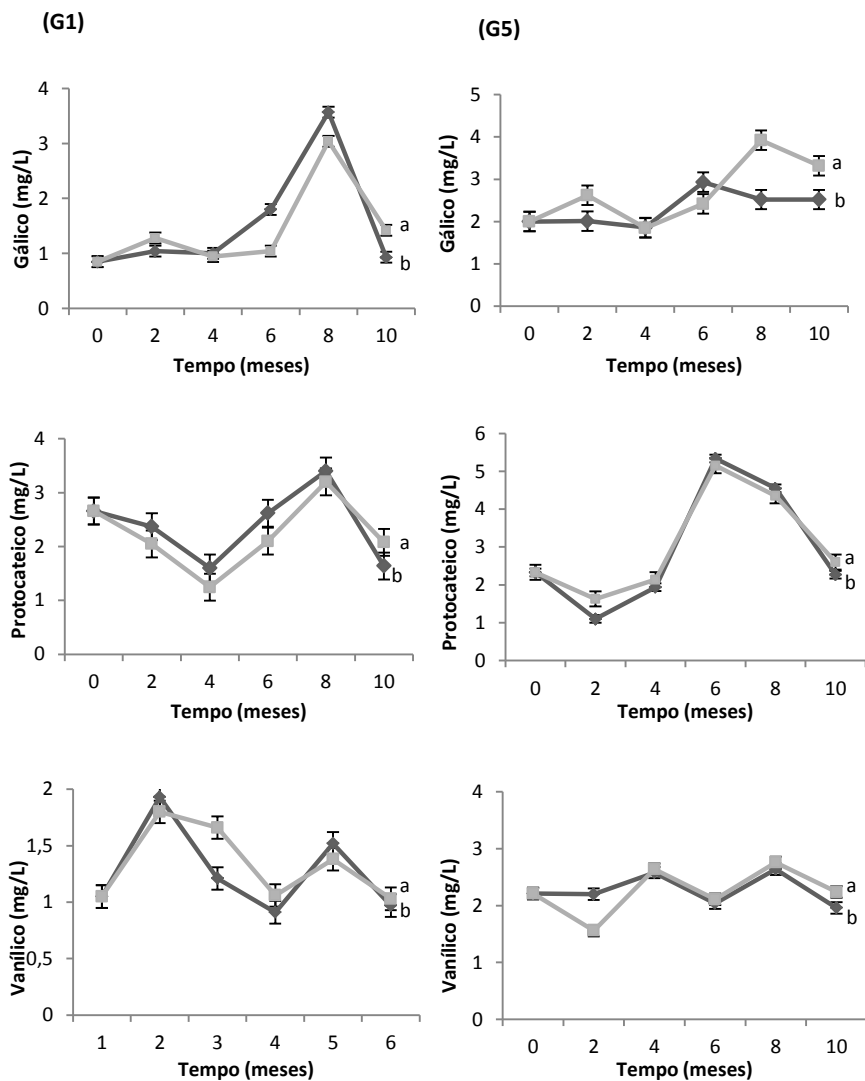
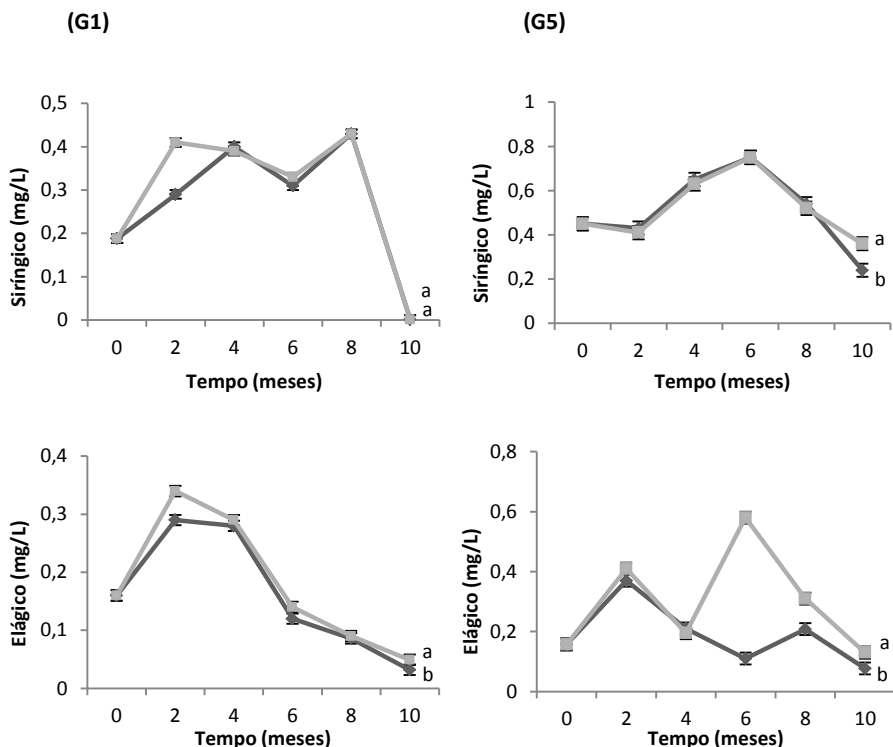


Figura 2.4 continuação...



**Figura 2.4** Evolução compostos fenólicos individuais para as amostras G1 e G5 armazenadas sob duas condições distintas. Valores não distribuídos com mesma letra são significativamente diferentes ( $p \leq 0,05$ ) (teste de Tukey).

Através de análises após o tempo de guarda (10 meses) foi possível observar uma redução na concentração para os compostos catequina, ácidos caftárico, vanílico, siríngico, protocateico e elágico para os vinhos brancos armazenados sob as duas condições distintas. As amostras armazenadas na condição C (temperatura de 15 °C, posição horizontal e ao abrigo da luz) apresentaram uma redução significativamente menor ( $p < 0,05$ ) na concentração dos compostos,

principalmente catequina e ácido caftárico, indicando que as reações de degradação e oxidação aconteceram de forma mais acelerada nos vinhos armazenados sob a condição M. Através dos resultados obtidos para a evolução dos compostos fenólicos individuais, foi possível observar que as amostras que apresentaram maior degradação de catequina e ácido caftárico apresentaram maior grau de escurecimento. Barón et al. (1997) atribuíram a redução na concentração dos compostos fenólicos às reações de oxidação e polimerização. Esses autores também observaram um aumento na absorbância  $A_{420}$ , diretamente relacionada com o escurecimento dos vinhos. Fernández-Zurbano et al. (1998) observaram que durante a condição de oxidação acelerada o conteúdo de compostos fenólicos diminuiu significativamente, sendo que a redução do conteúdo de catequina foi significativa principalmente nos vinhos que apresentaram maior escurecimento.

Neste estudo a catequina foi positivamente correlacionada com o escurecimento, sugerindo a participação desse composto na oxidação dos vinhos. Em estudo com vinhos brancos adicionados ou não de compostos flavanóis, Maury, Clark, Scollary, (2010), observaram que o escurecimento foi significativamente maior nos vinhos nos quais se adicionou catequina e epicatequina, indicando o importante papel desses compostos no escurecimento. A diminuição de monômeros de flavanóis como a catequina pode ser relacionada com o processo de oxidação que é seguido pela condensação desses compostos e subsequente precipitação, os flavanóis são conhecidos por ter um importante papel no escurecimento oxidativo (FERNÁNDEZ-ZURBANO et al., 1995).

Houve uma correlação positivamente significativa entre a concentração de ácido caftárico com o conteúdo de catequina para os

vinhos avaliados após o tempo de guarda (10 meses). Embora os ácidos hidroxicinâmicos e seus derivativos estejam envolvidos principalmente nas reações de escurecimento do mosto, esses compostos podem acelerar as reações de oxidação de compostos flavanóis como a catequina no vinho. Como observado por Fernández-Zurbano et al. (1998) a degradação dos flavanóis é muito maior em soluções contendo ácido caftárico. Essas reações envolvem a oxidação do ácido caftárico seguido de reações químicas de um segundo composto como catequina ou epicatequina com a *o*-quinona do ácido caftárico, nessa reação ocorre a regeneração do ácido caftárico com conseqüente formação de polímeros de flavanóis. Esses compostos se formam mais rapidamente do que os de oligômeros de ácido caftárico (FERNÁNDEZ-ZURBANO et al., 1998).

Essa relação entre o ácido caftárico e a catequina também foi observada por Cheynier e Silva (1991), os autores observaram que a presença de ácido caftárico acelera o escurecimento e que a presença de flavanóis é essencial para que a reação ocorra. Como observado por esses autores, os flavanóis são pobres substratos para a enzima polifenoloxidase, mas podem ser rapidamente oxidados pelas *o*-quinonas geradas pela oxidação de derivativos hidroxicinâmicos, acelerando o escurecimento. As *o*-quinonas produzidas a partir da oxidação dos ácidos hidroxicinâmicos são os condutores mais eficientes para as reações que ocorrem durante a oxidação, desempenhando um importante papel da degradação de outros compostos fenólicos (FERNÁNDEZ-ZURBANO et al., 1998). Além das reações de oxidação, os flavanóis como a catequina podem reagir com compostos como acetaldeído, ácido glioxílico, furfural entre outros. Essas reações causam

uma redução na concentração de flavanóis formando compostos pigmentados que contribuem para as alterações de cor nos vinhos brancos (FULCRAND et al., 2006).

Durante o tempo de armazenamento dos vinhos brancos, foi possível observar um aumento na concentração dos ácidos cinâmicos livres (cafeico, cumárico e ferulico), o que pode ser atribuído à hidrólise das formas esterificadas desses ácidos. A composição original de compostos fenólicos sofre transformações a partir do início da fermentação, esses compostos podem sofrer reações enzimáticas e não enzimáticas que possuem um papel fundamental nas mudanças na sua concentração. Outras reações como polimerização, condensação e hidrólise tomam lugar no produto já engarrafado, dessa maneira um aumento no conteúdo de compostos fenólicos monoméricos como ácidos cinâmicos livres pode ser resultado da hidrólise de compostos como ésteres tartáricos (KALLITHRAKA; SALACHA; TZOUROU, 2009). O aumento na concentração de ácidos cinâmicos livres em vinhos após o tempo de guarda também foi observado por Karathanos et al. (2008), Ortega et al. (2008), Alén-Ruiz et al. (2009) e Puértolas et al. (2010).

De fato, a redução na concentração do ácido caftárico foi acompanhada do aumento da concentração ácido cafeico, deste modo as amostras de vinhos que apresentaram maior redução nas concentrações de ácido caftárico mostraram também um aumento mais evidente na concentração do ácido cafeico. Kallithraka, Salacha, e Tzourou, (2009) também observaram que as concentrações dos ésteres hidroxicinâmicos diminuíram com o tempo de armazenamento, por consequência ocorre

um aumento no conteúdo dos ácidos cinâmicos individuais como cafeico, ferúlico e cumárico.

No entanto, a redução no conteúdo do ácido caftárico nas amostras avaliadas não foi proporcional ao aumento da concentração do ácido cafeico, indicando que além das reações de hidrólise, esse composto participa de outras reações, como as reações de oxidação. Além das reações de hidrólise, o ácido caftárico é um dos principais compostos envolvidos nas reações de escurecimento, dessa maneira uma diminuição da concentração desse composto no vinho pode ser também atribuída às reações de oxidação (CHEYNIER, 1986; CHEYNIER; HULST, 1988).

Neste trabalho foi possível observar um aumento na concentração de *trans*-resveratrol com o tempo de guarda (10 meses). O aumento na concentração de *trans*-resveratrol pode ser atribuído a hidrólise das formas glicosiladas (*piceid*) presentes nos vinhos (MONAGAS; BARTOLOMÉ; GOMEZ-COROVÉS, 2006). Essas reações são favorecidas por condições de temperaturas mais altas, o que pode explicar a maior concentração desse composto nos vinhos que foram armazenados em temperatura mais alta. A temperatura em que os vinhos são armazenados é um dos principais fatores que afetam a composição fenólica durante o tempo de guarda (GARRIDO; BORGES, 2011).

O conteúdo de quercetina aumentou em todas as amostras analisadas ao longo do tempo, sendo que as amostras G1M e G5M apresentaram maior concentração final desse composto, essas amostras também apresentaram maior atividade antioxidante. Fang et al. (2008)



também observaram um aumento na concentração de quercetina e atribuíram às reações de hidrólise que ocorrem com glicosídeos de flavonóis durante o envelhecimento. Através da análise de correlação foi possível verificar que a quercetina apresentou correlação positivamente significativa com a atividade antioxidante tanto no início do tempo de guarda como no final dos 10 meses ( $R=0,84$ ).

A concentração de ácido gálico também apresentou um aumento para todas as amostras de vinho avaliadas. Ortega et al. (2003) e Kallithraka, Salacha e Tzourou, (2009) também observaram um aumento no conteúdo de ácido gálico durante o envelhecimento de vinhos brancos. A maior concentração de ácido gálico com o envelhecimento pode ser relacionada com diferentes fatores. As reações de hidrólise de compostos esterificados com ácido gálico são favorecidas com o meio ácido do vinho e por fatores como luz e temperatura, essas reações dão origem às frações livres de ácido gálico (KALLITHRAKA; SALACHA; TZOUROU, 2009). Neste trabalho o conteúdo final de ácido gálico foi altamente correlacionado com o conteúdo final de ácido elágico ( $R=0,96$ ), essa alta correlação pode ser explicada devido às reações de hidrólise do ácido elágico que podem originar monômeros de ácido gálico. O ácido gálico também pode ser originado a partir da hidrólise de ésteres após alguns meses de envelhecimento (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006b).

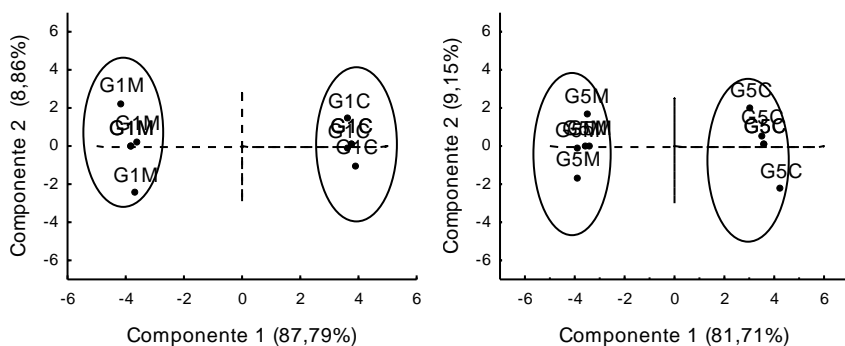
De modo geral foi possível observar que as condições de armazenamento como luz, temperatura e posição da garrafa apresentaram um efeito direto na composição fenólica dos vinhos brancos avaliados. Esses resultados também foram observados por Recamales et al. (2006) que avaliaram a influência de diferentes fatores

como temperatura e luz na evolução de compostos de vinhos brancos bem como o escurecimento. No estudo realizado por esses autores, todos os compostos fenólicos individuais diminuíram com o armazenamento de 12 meses com exceção dos ácidos cinâmicos cafeico, coumárico e ferúlico.

As reações de hidrólise (enzimática ou não) são as principais responsáveis pelo aumento de alguns compostos individuais como ácidos fenólicos. Experimentos indicam que as condições de armazenamento podem ter um forte efeito no conteúdo fenólico de vinho, fatores como luz e temperatura podem influenciar nas reações de hidrólise, oxidação e condensação (ZAFRILLA et al., 2003; RECAMALES et al., 2006). As reações de oxidação, que são aceleradas por condições inadequadas de armazenamento como exposição à luz e temperatura não controlada (RECAMALES et al., 2006). O comportamento de um determinado vinho não pode ser predito exatamente sem considerar a natureza dos seus compostos e a relação entre os compostos fenólicos e as reações de oxidação (SPAGNA et al., 1996).

### *Análise multivariada*

Através da análise multivariada foi possível avaliar a influência das condições de armazenamento sobre a composição química dos vinhos. Por meio da Análise de Componentes Principais (ACP) foi possível separar as amostras de acordo com as duas condições de armazenamento como pode ser observado na Figura 2.7. A ACP foi obtida utilizando as análises de composição química e atividade antioxidante dos vinhos após o tempo de guarda de 10 meses em garrafa.



**Figura 2.5** Análise de Componentes Principais (ACP) utilizando os resultados da atividade antioxidante (ABTS e DPPH) e compostos fenólicos totais e individuais para as amostras de vinhos Goethe (G1 e G5), safra 2010 após o tempo de guarda de 10 meses em garrafas sob duas condições distintas de armazenamento.

Com a ACP foi possível explicar mais de 90 % da variabilidade dos dados tanto para a amostra G1 como para G5. Para as duas amostras avaliadas durante o tempo de guarda, a componente 1 (CP1) representou mais de 80 % da dispersão total, de acordo com essa componente as amostras G1 e G5 foram claramente divididas de acordo com a condição de armazenamento. Dessa maneira, foi possível afirmar que os fatores como luz, temperatura e posição de garrafa afetaram diretamente a composição química, atividade antioxidante e escurecimento dos vinhos brancos avaliados.

A ACP é uma técnica exploratória que permite o estudo da variabilidade de dados, separando e estabelecendo relações entre as amostras, compostos e as condições de armazenamento (ROCHA et al., 2010). Assim como neste trabalho, a análise de componentes principais também foi utilizada por Maury, Clark e Scollary (2010) para avaliar a influência das diferentes condições de armazenamento de vinhos brancos australianos.

## CONCLUSÕES

As amostras de vinhos Goethe produzidas no sul do Estado de Santa Catarina apresentaram parâmetros enológicos clássicos de acordo com o preconizado pela Legislação Brasileira. Os vinhos apresentaram conteúdo de compostos fenólicos totais e individuais de acordo com variedades *Vitis vinifera* de diferentes países da Europa como Espanha e Grécia.

A amostra G5 apresentou os maiores resultados tanto para o conteúdo fenólico quanto para a atividade antioxidante, o que pode ser atribuído às diferenças nas técnicas de vinificação e condições climáticas dos vinhedos.

Dentre os compostos fenólicos pesquisados somente campferol e miricetina não foram detectados no limite de detecção alcançado.

Com a avaliação do tempo de guarda de 10 meses dos vinhos Goethe em duas condições distintas de armazenamento foi possível observar que os fatores: luz, temperatura e posição da garrafa tiveram um efeito direto na composição química dos vinhos, atividade antioxidante e escurecimento. Vinhos brancos armazenados em condições não controladas de temperatura e luz estão sujeitos a diversas reações. As reações de oxidação afetaram a qualidade dos vinhos.

Tendo em vista que os vinhos brancos são produtos sensíveis às condições nas quais são armazenados, passando por diversas reações como oxidação, hidrólise e complexação, que afetam diretamente sua qualidade, o armazenamento desses produtos deve ser realizado de forma que suas principais características sejam preservadas.

Neste trabalho realizou-se um estudo sobre a influência das condições de armazenamento quanto aos principais compostos químicos e atividade antioxidante. Para estabelecer um perfil completo da forma que essas condições afetam o vinho branco são necessárias análises complementares como quantificação de compostos aromáticos e análise sensorial.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALÉN-RUIZ, F.; GARCÍA-FALCÓN, M.S.; PÉREZ-LAMELA, M.C.; MARTÍNEZ-CARBALLO, E.; SIMAL-GÁNDARA, J. Influence of major polyphenols on antioxidant activity in Mencía and Brancellao red wines. **Food Chemistry**, v. 113, p. 53-60, 2009.

ANASTASIADI, M.; PRATSINIS, H.; KLETSAS, D.; SKALTSOUNIS, A. L.; HAROUTOUNIAN, S. A. Bioactive non-coloured polyphenols content of grapes, wines and vinification by-products: Evaluation of the antioxidant activities of their extracts. **Food Research International**, v. 43, p. 805-813, 2010.

ARELLANO, M.; ANDRIANARY, J.; DEDIEU, F.; COUDERC, F.; PUIG, P. Method development and validation for simultaneous determination of organic and inorganic acids by capillary zone electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, v. 765, p. 321-328, 1997.

ARNOUS, A.; MAKRIS, D.; KEFALAS, P. Correlation of pigment and flavanol content with antioxidant properties in selected aged regional wines from Greece. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 15, p. 655 – 665, 2002.

BADERSCHNEIDER, B.; WINTERHALTER, P. Isolation and characterization of novel benzoates, cinnamates, flavonoids and lignans from Riesling wine and screening for antioxidant activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 2788-2798, 2001.

BARÓN, R.; MAYÉN, M.; MÉRIDA, J.; MEDINA, M. Changes in phenolic compounds and browning during biological aging of Sherry-Type Wine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, p. 1682-1685, 1997.

BARÓN, R.; MAYÉN, M.; MÉRIDA, J.; MEDINA, M. Comparative study of browning and flavan-3-ols during the storage of white sherry wines treated with different fining agents. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80, p. 226-230, 2000.

BENÍTEZ, P.; CASTRO, R.; BARROSO, C. G. Removal of iron, copper and manganese from white wines through ion exchange

techniques: effects on their organoleptic characteristics and susceptibility to browning. **Analytica Chimica Acta**, v. 458, p. 197-202, 2002.

BENZIE, I. F. F.; STRAIN, J. J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of antioxidant power: The FRAP assay. **Analytical Biochemistry**, v. 239, p. 70 – 76, 1996.

BETÉS-SAURA, C.; ANDRÉS-LACUEVA.; LAMUELA-RAVENTÓS, R. M. Phenolics in white free run juices wines from Penedès by High-Performance Liquid Chromatography: Changes during vinification. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, p. 3040-3046, 1996.

BONILLA, F.; MAYEN, M.; MERIDA, J.; MEDINA, M. Yeasts used as fining treatment to correct browning in white wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 1928-1933, 2001.

BOSELLI, E.; MINARDI, M.; GIOMO, A.; FREGA, N. G. Phenolic composition and quality of white d.o.c. wines from Marche (Italy). **Analytica Chimica Acta**, v. 563, p. 93-100, 2006.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Portaria n. 229 de 25 de outubro de 1988. Aprova as Normas referentes à Complementação dos Padrões de Identidade e Qualidade do Vinho. **D.O.U.**, Brasília, 31 out. 1988.

BRAVO, L. 1998. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. **Nutrition Reviews**, v. 56, p. 317-333.

BRDE, Banco Regional de Desenvolvimento do Extremo Sul. Agência de Florianópolis. Superintendência de Planejamento. **Viticultura em Santa Catarina: Situação Atual e perspectivas**. Florianópolis: BRDE, 2005. 65 p.

BURIN, V. M. **Caracterização de clones da variedade Cabernet Sauvignon: uvas e vinhos de São Joaquim, Santa Catarina**. 2010. Dissertação – Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.



CADAHÍA, E.; SIMÓN, B. F.; SANZ, M.; POVEDA, P. & COLIO, J. Chemical and chromatic characteristics of Tempranillo, Cabernet Sauvignon and Merlot wines from DO Navarra aged in Spanish and French oak barrels. **Food Chemistry**, 639-649, 2009.

CAMARGO, U. A. Melhoramento genético: variedades de uvas sem sementes para o Brasil. In: : **Congresso Brasileiro de Viticultura e Enologia**, 10, 2003, Bento Gonçalves. Anais. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2003, p. 171-172.

CASTELLARI, M.; SARTINI, E.; FABIANI, A.; ARFELLI, G.; AMATI, A. A nalysis of wine phenolics by high-performance liquid chromatography using a monolithic type column. **Journal of Chromatography A**, v. 973, p. 221-227, 2002.

CERDAN, C. Valorização dos produtos de origem e do patrimônio dos territórios rurais no sul do Brasil: Contribuição para o desenvolvimento territorial sustentável. **Política & Sociedade**, v. 8, n. 14, p. 277-299, 2009.

CHEYNIER, V.; BASIRE, N.; RIGAUD, J. Mechanism of *trans*-caffeoyltartaric acid and catechin oxidation in model solutions containing grape polyphenoloxidase. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 37, p. 1069-1071, 1989.

CHEYNIER, V.; DUEÑAS-PATON, M.; SALAS, E.; MAURY, C.; SOUQUET, J. M.; SARNI-MANCHADO, P.; FULCRAND, H. Structure and properties of wine pigments and tannins. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 57, p. 298-305, 2006.

CHEYNIER, V.; HUST, M. W. Oxidation of *trans* -Caftaric Acid and 2-S-Glutathionylcaftaric Acid in Model Solutions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 36, p. 10-15, 1988.

CHEYNIER, V.; RIGAUD, J.; MOUTOUNET, M. Oxidation kinetics of *trans*-caffeoyltartrate and its glutathione derivatives in grape musts. **Phytochemistry**, v. 29, p. 1751-1753, 1990.

CHEYNIER, V.; RIGAUD, J.; SOUQUET, J. M.; DUPRAT, F.; MOUTOUNET, M. Must Browning in relation to the behavior of

phenolic compounds during oxidation. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 41, p. 346-349, 1990.

CHEYNIER, V.; SILVA, J. M. R. Oxidation of grape procyanidins in model solutions containing trans-caffeoyltartaric acid and polyphenol oxidase. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 39, p. 1047-1049, 1991.

CHEYNIER, V.; TROUSDALE, E. K.; SINGLETON, V. L.; SALGUES, M. J.; WYLDE, R. Characterization of 2-5-Glutathionylcaftaric Acid and Its Hydrolysis in Relation to Grape Wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 34, p. 217-221, 1986.

CILLIERS, J. J. L.; SINGLETON, V. L. Nonenzymic autoxidative phenolic browning reactions in a caffeic acid model system. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 37, p. 890-896, 1989.

CILLIERS, J. J. L.; SINGLETON, V. L.; Characterization of the products of nonenzymic autoxidative phenolic reactions in a caffeic acid model system. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 39, p. 1298-1303, 1991.

CLARK, A. C.; PRENZLER, P. D.; SCOLLARY, G. R. The role of copper (II) in the bridging reactions of (+)-catechin by glyoxylic acid in a model white wine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 6204-6210, 2003.

CLARK, A. C.; SCOLLARY, G. R. Copper (II) mediated oxidation of (+)-catechin in a model white wine system. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, v. 8, p. 186-195, 2002.

CLARK, A. C.; SCOLLARY, G. R.. Influence of light exposure, ethanol and copper (II) on the formation of a precursor for xanthylum cations from tartaric acid. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, v. 9, p. 64-71, 2003

CLARKE, R. J.; BAKKER, J. **Wine Flavor Chemistry**. Blackwell Publishing, Oxford, UK, 2004..

CUTZACH, I.; CHATONNET, P.; DUBOURDIEU, D. Influence of storage conditions on the formation of some volatile compounds in white fortified wines (*Vins doux Naturels*) during the aging process. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 2340-2345, 2000.

DARIAS-MARTÍN, J.; DÍAZ-GONZÁLEZ, D.; DÍAZ-ROMERO, C. Influence of two pressing processes on the quality of must in white wine production. **Journal of Food Engineering**, v. 63, p. 335-340, 2004.

DARIAS-MARTÍN, J. J.; RODRÍGUEZ, O.; DÍAZ, E.; LAMUELA-RAVENTÓS, R. M. Effect of skin contact on the antioxidant phenolics in white wine. **Food Chemistry**, v. 71, p. 483-487, 2000.

DE BEER, D.; JOUBERT, E.; GELDERBLUM, W. C. A.; MANLEY, M. Antioxidant activity of South African red and white cultivar wines: free radical scavenging. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 902-909, 2003.

ESCOBAL, A.; IRIONDO, C.; LABORRA, C.; ELEJALDE, E.; GONZALEZ, I. Determination of acids and volatile compounds in red Txakoli wine by high-performance liquid chromatography and gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 823, p. 340-354, 1998.

ES-SAFI, N. E.; CHEYNIER, V.; MOUTOUNET, M. Effect of copper on oxidation of (+)-catechin in a model solution system. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 38, p. 153-163, 2003.

ES-SAFI, N. E.; FULCRAND, H.; CHEYNIER, V.; MOUTOUNET, M. Competition between (+)-catechin and (-)-epicatechin in acetaldehyde-induced polymerization of flavanols. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, p. 2088-2095, 1999.

ES-SAFI, N. E.; LE GUERNEVÉ, C.; CHEYNIER, V.; MOUTOUNET, M. New phenolic compounds formed by evolution of (+)-catechin and glyoxylic acid in hydroalcoholic solution and their implication in color changes of grape-derived foods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 4233-4240, 2000.

FEIJÓO, O.; MORENO, A.; FALQUÉ, E. Content of *trans*- and *cis*-resveratrol in Galician white and red wines. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 21, p. 608-613, 2008.

FERNÁNDEZ-PACHÓN, M.S.; VILLAÑO, D.; GARCÍA-PARRILLA, M.C.; TRONCOSO, A.M. Antioxidant activity of wines and relation with their polyphenolic composition. **Analytica Chimica Acta**, v. 513, p. 113-118, 2004

FERNÁNDEZ-ZURBANO, P.; FERREIRA, V.; ESCUDERO, A.; CACHO, J. Role of hydroxycinnamic acids and flavanols in the oxidation and browning of white wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, p. 4937-4944, 1998.

FERNÁNDEZ-ZURBANO, P.; FERREIRA, V.; PEÑA, C.; ESCUDERO, A.; SERRANO, F.; CACHO, J. Prediction of oxidative browning in white wines as a function of their chemical composition. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 43, p. 2813-2817, 1995.

FERNÁNDEZ-ZURBANO, P.; FERREIRA, V.; PEÑA, C.; ESCUDERO, A.; CACHO, J. Effects of maceration time and pectolytic enzymes added during maceration on the phenolic composition of must. **Food Science and Technology International**, v. 5, p. 319-325, 1999.

FERREIRA, V.; ESCUDERO, A.; FERNÁNDEZ, P.; CACHO, J.F. Changes in the profile of volatile compounds in wines stored under oxygen and their relationship with the browning process. **European Food Research and Technology**, v. 205, p. 392-396, 1997.

FERREIRA, A. C. S.; OLIVEIRA, C.; HOGG, T.; PINHO, P. G. Relationship between Potentiometric Measurements, Sensorial Analysis, and Some Substances Responsible for Aroma Degradation of White Wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 4668-4672, 2003.

FLANZY, C. **Enología: Fundamentos Cinéticos Y Tecnológicos**. Madrid, Spain, 2000.

FLANZY, M.; AUBERT, S. Évaluation des Composés Phénoliques des Vins Blancs. **Annals Technologie Agricole**, v. 18, p. 27-44, 1969.

FRACASSETTI, D.; LAWRENCE, N.; TREDoux, A. G. J.; TIRELLI, A.; NIEUWOUDT, H. H.; TOIT, W. J. Quantification of glutathione, catechin and caffeic acid in grape juice and wine by a novel ultra-performance liquid chromatography method. **Food Chemistry**, v.128, p. 1136-1142, 2011.

FULCRAND, H.; DOCO, T.; ES-SAFI, N. E.; CHEYNIER, V.; MOUTOUNET, M. Study of the acetaldehyde induced polymerization of flavan-3-ols by liquid chromatography-ion spray mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 752, p. 85-91, 1996.

FULCRAND, H.; DUEÑAS, M.; SALAS, E.; CHEYNIER, V. Phenolic reactions during winemaking and aging. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 57, p. 289-297, 2006.

GARDE-CERDÁN, T.; MARSELLÉS-FONTANET, A. R.; ARIAS-GIL, M.; ANCÍN-AZPILICUETA, C.; MARTÍN-BELLOSO, O. Effect of storage conditions on the volatile composition of wines obtained from must stabilized by PEF during ageing without SO<sub>2</sub>. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 9, p. 469-476, 2008.

GARRIDO, J.; BORGES, F. Wine and grape polyphenols – a chemical perspective. **Food Research International**, v. 44, p. 3134-3148, 2011.

GEROGIANNAKI-CHRISTOPOULOU, M.; ATHANASOPOULOS, P.; KYRIAKIDIS, N.; GEROGIANNAKI, I. A.; SPANOS, M.. *trans*-Resveratrol in wines from the major Greek red and white varieties. **Food Control**, v. 17, p. 700-706, 2006

GLORIES, Y. **Connaissance Vigne Vin**, v. 18, n. 4, p. 253-271, 1978.

GOLDBERG, D. M.; GAROVIC-KOCIC, V.; DIAMANDIS, E. P.; PACE-ASCIAC, C. R. Wine: does the colour count? **Clinica Chimica Acta**, v. 246, p. 183-193, 1996.

GÓMEZ-MÍGUEZ, M. J.; GOZÁLEZ-MIRET, M. L.; HERNANZ, D.; FERNÁNDEZ, M. A.; VICARIO, I.; HEREDIA, F. J. Effects of prefermentative skin contact conditions on colour and phenolic content of white wines. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 238-245, 2007.

GÓMEZ, E.; MARTÍNEZ, A.; LAENCINA, J. Prevention of oxidative browning during wine storage. **Food Research International**, v. 28, p. 213-217, 1995

GONZÁLEZ, F. M. **Influências dos fatores edafoclimáticos nas uvas e vinhos cabernet sauvignon de diferentes pólos vitícolas do Rio Grande do Sul**. 2005. Dissertação – Curso de Pós-Graduação em Biotecnologia. Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2005.

GÜBÜZ, O.; GÖÇMEN, D.; DAGDELEN, F.; GÜRISOY, M.; AYDIN, S.; SAHIN, I.; BÜYÜKUYSAL, L.; USTA, M. Determination of flavan-3-ols and *trans*-resveratrol in grapes and wine using HPLC with fluorescence detection. **Food Chemistry**, v. 100, p. 518-525, 2007

GUERRA, C. C.; MANDELLI, F.; TONIETTO, J.; ZANUS, M. C.; CAMARGO, A. C. Documento sobre uvas e vinhos. **Embrapa Uva e Vinho**, Bento Gonçalves, 2009. Documentos/ Embrapa Uva e Vinho, ISSN 1516-8107, n°48.

GÜLÇİN, I. Antioxidant properties of resveratrol: A structure-activity insight. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 11, p. 210-218, 2010

HERJAVEC, S.; JEROMEL, A.; DA SILVA, A.; ORLIC, S.; REDZEPOVIC, S. The quality of white wines fermented in Croatian oak barrels. **Food Chemistry**, v. 100, p. 124–128, 2007.

HERNANZ, D.; GALLO, V.; RECAMALES, A. F.; MELÉNDEZ-MARTÍNEZ, A. J.; GONZÁLEZ-MIRET, M. L.; HEREDIA, F. J. Effect of storage on the phenolic content, volatile composition and colour of white wines from the varieties Zalema and Colombard. **Food Chemistry**, v. 113, p. 530-537, 2009.

HERTOG, M. G.; FESKENS, E. J.; HOLLMAN, P. C.; KATAN, M. B.; KROMHOUT, D. Dietary antioxidant flavonoids and risk of coronary heart disease: the Zutphen elderly study. **Lancet**, v. 342, p. 1007-1011, 1993.

IBRAVIN. **A vitivinicultura brasileira**. Disponível em: <<http://www.ibravin.org.br/brasilvitivinicola.php>>. Acesso em maio de 2011.

JACKSON, D. I.; LOMBARD, P. B. Environmental and management practices affecting grape composition and wine quality - A Review. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 44, p. 409-430, 1993.

JACKSON, R. S. **Wine Science – Principles and Applications**. London, UK. 3ed. Academic Press, 2008, 789p.

KALLITHRAKA, S.; SALACHA, M.I.; TZOUROU, I. Changes in phenolic composition and antioxidant activity of white wine during bottle storage: Accelerated browning test versus bottle storage. **Food Chemistry**, v. 113, p. 500-505, 2009.

KARATHANOS, V. T.; SYRIMBEI, C.; CHIOU, A.; KARATHANOS, A.; MAKRIS, D. P. Evolution of benzoate derivatives and their hydroxycinnamate analogues during ageing of white wines in oak barrels. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 21, p. 667–671, 2008.

KATALINIĆ, V.; MILOS, M.; MODUN, D.; MUSIĆ, I.; BOBAN, M. Antioxidant effectiveness of selected wines in comparison with (+)-catechin. **Food Chemistry**, v. 86, p. 593-600, 2004

KIM, Y. K.; GUO, Q.; PACKER, L. Free radical scavenging activity of red ginseng aqueous extracts. **Toxicology**, v. 172, p. 149-156, 2002.

LAMUELA-RAVENTÓS, R. M.; ROMERO-PÉREZ, A. I.; WATERHOUSE, A. L.; TORRE-BORONA, M. C. Direct HPLC analysis of *cis*- and *trans*-resveratrol and Piceid isomers in Spanish red *Vitis vinifera* wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 43, p. 281-283, 1995.

LARRAURI, J. A.; SÁNCHEZ-MORENO, C.; RUPÉREZ, P.; SAURA-CALIXTO, F. Free Radical Scavenging Capacity in the Aging of Selected Red Spanish Wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, p. 1603-1606, 1999.

LEE, J.; RENNAKER, C. Antioxidant capacity and stilbene contents of wines produced in the Snake River Valley of Idaho. **Food Chemistry**, v. 105, p. 195-203, 2007.

- LERMA, N. L.; PEINADO, J.; MORENO, J.; PEINADO, R. A. Antioxidant activity, browning and volatile Maillard compounds in Pedro Ximénez sweet wines under accelerated oxidative aging. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, p. 1557-1563, 2010.
- LI, H.; GUO, A.; WANG, H. Mechanisms of oxidative browning of wine. **Food Chemistry**, v. 108, p. 1-13, 2008.
- LI, H.; WANG, X.; LI, Y.; LI, P.; WANG, H. Polyphenolic compounds and antioxidant properties of selected China wines. **Food Chemistry**, v. 112, p. 454-460, 2009.
- LIBERATORE, M. T.; PATI, S.; NOBILE, M. A. D.; NOTTE, E. L. Aroma quality improvement of Chardonnay White wine by fermentation and ageing in barrique on lees. **Food Research International**, v. 43, p. 996-1002, 2010.
- MAKRIS, D. P.; KALLITHRAKA, S.; KEFALAS, P. Flavonols in grapes, grape products and wines: Burden, profile and influential parameters. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 19, p. 396-404, 2006.
- MAKRIS, D. P.; PSARRA, E.; KALLITHRAKA, S.; KEFALAS, P. The effect of polyphenolic composition as related to antioxidant capacity in white wines. **Food Research International**, v. 36, p. 805-814, 2003.
- MARIOT, E. J. **A uva Goethe símbolo da vitivinicultura da região de Urussanga, Santa Catarina**. Camboriú, 2003. Disponível em: <<http://www.bu.ufsc.br/cac/uvagoethe.pdf>>. Acesso em junho, 2011
- MATO, I.; SUARÉZ-LUQUE, S.; HUIDOBRO, J. F. A review of the analytical methods to determine organic acids in grape juices and wines. **Food Research International**, v. 88, p. 1175-1188, 2005.
- MATO, I.; SUARÉZ-LUQUE, S.; HUIDOBRO, J. F. Simple determination of main organic acids in grape juice and wine by using capillary zone electrophoresis with direct UV detection. **Food Chemistry**, v. 102, p. 104-112, 2007.



MAURY, C.; CLARK, A. C.; SCOLLARY, G. R. Determination of the impact of bottle colour and phenolic concentration on pigment development in white wine stored under external conditions. **Analytica Chimica Acta**, v. 660, p. 81-85, 2010.

MAYÉN, M.; BARÓN, R.; MÉRIDA, J.; MEDINA, M. Changes in phenolic compounds during accelerated browning in white wines from cv. Pedro Ximenez and cv. Baladi grapes. **Food Chemistry**, v. 58, p. 89-95, 1997

MELLO, R. M. L. Vitivinicultura brasileira: Panorama 20haa09. Embrapa Uva e Vinho, 2010. Disponível em: <<http://www.cnpuv.embrapa.br>>. Acesso em novembro de 2011.

MINUSSI, R. C.; ROSSI, M.; BOLOGNA, L.; CORDI, L.; ROTILIO, D.; PASTORE, G. M.; DURÁN, N. Phenolic compounds and total antioxidant potential of commercial wines. **Food Chemistry**, v. 82, p. 409-416, 2003.

MONAGAS, M.; BARTOLOMÉ, B.; GÓMEZ-CORDOVÉS, C. Effect of the modifier (Graciano vs. Cabernet Sauvignon) on blends of Tempranillo wine during ageing in the bottle. I. Anthocyanins, pyranoanthocyanins and non-anthocyanin phenolics. **LWT – Food Science and Technology**, v. 39, p. 1133-1142, 2006.

MORENO-ARRIBAS, M. V.; POLO, M. C. **Wine Chemistry and Biochemistry**. Springer Science, New York, USA, 2009.

OIV. Office International de la Vigne et du Vin. **Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse des Vins et des Moûts**. Paris, 1990.

OLIVEIRA, C. M.; FERREIRA, A. C. S.; PINHO, P. G.; SILVA, A. M. S. New Qualitative Approach in the Characterization of Antioxidants in White Wines by Antioxidant Free Radical Scavenging and NMR Techniques. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 10326-10331, 2008.

OLIVEIRA, C. M.; FERREIRA, A. C. S.; FREITAS, V.; SILVA, A. M. S. Oxidation mechanisms occurring in wines. **Food Research International**, v. 44, p. 1115–1126, 2011.

ORTEGA, A.F.; LOPEZ-TOLEDANO, A.; MAYEN, M.; MERIDA, J.; MEDINA, M. Changes in color and phenolic compounds during oxidative aging of Sherry white wine. **Journal of Food Science: Food Chemistry and Toxicology**, v. 68, p. 2461-2468, 2003.

ORTEGA, A. F.; MAYEN, M.; MEDINA, M. Study of colour and phenolic compounds in two models of oxidative ageing for sherry type white wines. **Food Control**, v. 19, p. 949-956, 2008.

OSZMIANSKI, J.; CHEYNIER, V.; MOUTOUNET, M. Iron-catalyzed oxidation of (+)-catechin in model systems. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, p. 1712-1715, 1996.

PAIXÃO, N; PERESTRELO, R.; MARQUES, J. C.; CÂMARA, J. S. Relationship between antioxidant capacity and total phenolic content of red, rosé and white wines. **Food Chemistry**, v. 105, p. 204–214, 2007

PARONETTO, L. **Polifenoli e Tecnica Enologica**. Selepress: Milan, p. 101-132, 1977.

PÉREZ-COELHO, M. S.; GONZÁLEZ-VIÑAS, M. A.; GARCÍA-ROMERO, E.; DÍAZ-MAROTO, M. C.; CABEZUDO, M. D. Influence of storage temperature on the volatile compounds of Young White wines. **Food Control**, v. 14, p. 301-306, 2003

PÉREZ-MAGARIÑO, S.; GONZÁLEZ-SAN JOSÉ, M. L. Influence of commercial pectolytic preparations on the composition and storage evolution of Albillo white wines. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 36, p. 789-796, 2001.

PINZANI, P.; PETRUZZI, E.; MAGNOLFI, S. U.; MALENTACCHI, F.; DE SIENA, G.; PETRUZZI, I.; MOTTA, M.; MALAGUARNERA, M.; MARCHIONNI, N.; PAZZAGLI, M. Red or white wine assumption and serum antioxidant capacity. **Archives of Gerontology and Geriatrics**, v. 51, p. 72-74, 2010.

PÖTTER, G. H. **Efeito da desfolha e do armazenamento de cachos em câmara fria antes do esmagamento em uvas e vinhos Chardonnay e Cabernet Sauvignon da região da Campanha, RS.** 2009. Dissertação – Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia

dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

PROGOETHE, Associação dos Produtores da Uva e do Vinho Goethe (Brasil), **Indicação de Procedência**. Disponível em: <  
<http://www.progoethe.com.br/procedencia.php>>. Acesso em dezembro, 2011.

PSARRA, E.; MAKRIS, D. P.; KALLITHRAKA, S.; KEFALAS, P. Evaluation of the antiradical and reducing properties of selected Greek white wines: correlation with polyphenolic composition. **Journal of Science of Food and Agriculture**, v. 82, p. 1014-1020, 2002.

PUÉRTOLAS, E.; SALDAÑA, G.; CONDÓN, S.; ÁLVAREZ, I.; RASO, J. Evolution of polyphenolic compounds in red wine from Cabernet Sauvignon grapes processed by pulsed electric fields during aging in bottle. **Food Chemistry**, v. 119, p. 1063–1070, 2010.

QUIRÓS, A. R. B.; LAGE-YUSTY, M. A.; LÓPEZ-HERNÁNDEZ, J. HPLC-analysis of polyphenolic compounds in Spanish white wines and determination of their antioxidant activity by radical scavenging assay. **Food Research International**, v. 42, p. 1018-1022, 2009.

RAZMKHAB, S.; LOPEZ-TOLEDANO, A.; ORTEGA, J. M.; MAYEN, M.; MERIDA, J.; MEDINA, M. Adsorption of phenolic compounds and browning products in white wines by yeasts and their cell walls. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 7432-7437, 2002.

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGEMNTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 26, p. 1231 – 1237, 1999.

RECAMALES, A. F.; SAYAGO, A.; GONZÁLEZ-MIRET, M. L.; HERNANZ, D. The effect of time and storage conditions on the phenolic composition and colour of white wine. **Food Research International**, v. 39, p. 220-229, 2006.

RIBÉREAU-GAYON, P.; DUBOURDIEU, D.; DONÈCHE, B.; LONVAUD, A. **Handbook of Enology – vol. 1: The Microbiology of Wine and Vinifications**. Wiley & Sons, West Sussex, UK, 2006a.

RIBÉREAU-GAYON, P.; GLORIES, Y.; MAUJEAN, A.; DUBOURDIEU, D. **Handbook of Enology – vol. 2: The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments**. Wiley & Sons, West Sussex, UK, 2006b.

RICE-EVANS, C. A.; MILLER, N. J.; PAGANGA, G. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. **Free Radical Biology & Medicine**, v. 20, p. 933-956, 1996.

RIVERO-PÉREZ, M. D.; GONZÁLEZ-SANJOSÉ, M. L.; MUÑIZ, P.; PÉREZ-MAGARIÑO, S. Antioxidant profile of red-single variety wines microoxygenated before malolactic fermentation. **Food Chemistry**, v. 111, p. 1004–1011, 2008.

ROCHA, S. M.; COUTINHO, P.; COELHO, E.; BARROS, A. S.; DELGADILLO, I.; COIMBRA, M. A. Relationships between the varietal volatile composition of the musts and white wine aroma quality. A four year feasibility study. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, p. 1508-1516, 2010.

ROGINSKY, V.; LISSI, E. A. Review of methods to determine chain-breaking antioxidant activity in food. **Food Chemistry**, v. 92, p. 235-254, 2005.

ROUSSIS, I. G.; LAMBROPOULOS, I.; TZIMAS, P.; GKOULIOTI, A.; MARINOS, V.; TSOUPEIS, D.; BOUTARIS, I. Antioxidant activities of some Greek wines and wine phenolic extracts. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 21, p. 614-621, 2008.

SALACHA, M.I.; KALLITHRAKA, S.; TZOUROU, I. Browning of white wines: correlation with antioxidant characteristics, total polyphenolic composition and flavanol content. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 43, p. 1073 -1077, 2008.

SÁNCHEZ-MORENO, C. Review: Methods used to evaluate the free radical scavenging activity in foods and biological systems. **Food Science and Technology International**, v. 8, p. 121-137, 2002.

SARTOR, S. **Caracterização química de uvas e vinhos goethe produzidos na Região de Urussanga – Santa Catarina. 2009.** Dissertação – Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

SAURA-CALIXTO, F.; DÍAZ-RUBIO, M. E. Polyphenols associated with dietary Wbre in wine A wine Polyphenols gap? **Food Research International**, v. 40, p. 613–619, 2007.

SCHNEIDER, V. Must Hyperoxidation: A review. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 49, p. 65-73, 1998.

SELLI, S.; CANBAS, A.; CABAROGLU, T.; ERTEN, H.; LEPOUTRE, J.; GUNATA, Z. Effect of skin contact on the free and bound aroma compounds of the white wine of *Vitis vinifera* L. cv Narince. **Food Control**, v. 17, p. 75-82, 2006.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.16, p.144 – 158, 1965.

SINGLETON, V. L.; ZAYA, J.; TROUSDALE, E. White table wine quality and polyphenol composition as affected by must SO<sub>2</sub> content and pomace contact time. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 31, p. 14-20, 1980.

SIOUMIS, N.; KALLITHRAKA, S.; MAKRIS, D. P.; KEFALAS, P. Kinetics of browning onset in white wines: influence of principal redox-active polyphenols and impact on the reducing capacity. **Food Chemistry**, v. 94, p. 98-104, 2006.

SKELTON, Stephen. Site selection. In: SKELTON, Stephen. **Viticulture: An introduction to commercial grape growing for wine production**. Londres: Lulu, 2007. Cap. 3, p. 47-61.

SPAGNA, G.; BARBAGALLO, R. N.; PIFFERI, P. G. Fining treatments of white wine by means of polymeric adjuvants for their

stabilization against browning. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 4619-4627, 2000.

SPAGNA, G.; PIFFERI, P. G.; RANGONI, C. MATIVVI, F.; NICOLINI, G.; PALMONARI, R. The stabilization of white wines by adsorption of phenolic compounds on chitin and chitosan. **Food Research International**, v. 29, p. 241-248, 1996.

TABART, J.; KEVERS, C.; PINCEMAIL, J.; DEFRAIGNE, J. O.; DOMMES, J. Comparative antioxidant capacities of phenolic compounds measured by various tests. **Food Chemistry**, v. 113, p. 1226-1233, 2009.

TARKO, T.; DUDA-CHODAK, A.; SROKA, P.; SATORA, P.; JURASZ, E. Polish wines: characteristics of cool-climate wines. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 23, p. 463-468, 2010.

TOIT, W.J.; MARAIS, J.; PRETORIUS, I.S.; TOIT, M. Oxygen in must and wine: a review. **South African Journal of Enology and Viticulture**, v. 27, p. 76-94, 2006.

TONIETTO, J. O conceito de denominação de origem: uma opção para o desenvolvimento do setor vitivinícola brasileiro. **EMBRAPA-CNPUV**, 20p. Bento Gonçalves, 1993.

TONIETTO, J. Valorização do ecossistema: importância da regionalização vitivinícola na produção de vinhos de qualidade. In: **Congresso latino-americano de viticultura y enologia**, 8, 2001, Montevideu. Anais... Asociación de Enólogos del Uruguay. 2001.

TONIETTO, J. Indicação geográfica Vale dos Vinhedos: sinal de qualidade inovador na produção de vinhos brasileiros. In: **V Simpósio Latino-Americano sobre investigação e extensão em pesquisa agropecuária/ V Encontro da Sociedade Brasileira de Sistemas de Produção**, Florianópolis, 2002. Florianópolis: Anais, p.1-16, 2002.

TRELA, B. C.; WATERHOUSE, A. L. Resveratrol: isomeric molar absorptivities and stability. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, p. 1253-1257, 1996.

VELLOSO, C. Q. **Indicação Geográfica e desenvolvimento territorial sustentável: A atuação dos atores sociais nas dinâmicas de desenvolvimento territorial a partir da ligação do produto ao território (Um estudo de caso em Urussanga, SC)**. 2008. Dissertação – Curso de Pós-graduação em Agrossistemas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

VILLAÑO, D.; FERNÁNDEZ-PACHÓN, M. S.; TRONCOSO, A. M.; GARCÍA-PARRILLA, M. C. The antioxidant activity of wines determined by the ABTS method: influence of sample dilution and time. **Talanta**, v. 64, p. 501-509, 2004.

VILLAÑO, D.; FERNÁNDEZ-PACHÓN, M. S.; TRONCOSO, A. M.; GARCÍA-PARRILLA, M. C. Comparison of antioxidant activity of wine phenolic compounds and metabolites in vitro. **Analytica Chimica Acta**, v. 538, p. 391–398, 2005.

VONACH, R.; LENDL, B.; KELLNER, R. High-performance liquid chromatography with real-time Fouriertransform infrared detection for determination of carbohydrates, alcohols and organic acids in wines. **Journal of Chromatography A**, v. 824, p. 159-167, 1998.

VRČEK, I. V.; BOJIĆ, M.; ŽUNTAR, I.; MENDAŠ, G.; MEDIC-ŠARIC, M. Phenol content, antioxidant activity and metal composition of Croatian wines deriving from organically and conventionally grown grapes. **Food Chemistry**, v. 124, p. 354–361, 2011.

VRHOVŠEK, U. Extraction of hydroxycinnamoyltartaric acids from berries of different grape varieties. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, p. 4203-4208, 1998.

XANTHOPOULOU, M. N.; FRAGOPOULOU, E.; KALATHARA, K.; NOMIKOS, T.; KARANTONIS, H. C.; ANTONOPOULOU, S. Antioxidant and anti-inflammatory activity of red and white wine extracts. **Food Chemistry**, v. 120, p. 665-672, 2010.

WATERHOUSE, A. L. Wine Phenolics. In: **Annals New York Academy of Sciences**. New York Academy of Sciences, New York, USA, 2002.

WORARATPHOKA, J.; INTARAPICHET, K. O.; INDRAPICHATE, K. Phenolic compounds and antioxidative properties of selected wines from the northeast of Thailand. **Food Chemistry**, v. 104, p. 1485-1490, 2007

ZAFRILLA, P.; MORILLAS, J.; MULERO, J.; CAYUELA, J. M.; MARTÍNEZ-CACHÁ, A.; PARDO, F.; NICOLÁS, J. M. L. Changes during storage in conventional and ecological wine: phenolic content and antioxidant activity. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 4694-4700, 2003.